

N° d'ordre
810

THESES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR INGENIEUR

PAR

ANATOL GLOBUS

1^{re} THÈSE — INFLUENCE DE LA STRUCTURE GRANULAIRE
SUR LA DISPERSION DE LA PERMÉABILITÉ DES
FERRITES.

2^e THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 7 JUIN 1963 devant la Commission d'examen.

MM. GRIVET . . . Président

FREYMANN .
FRIEDEL . . . } Examineurs.



Digitized by the Internet Archive
in 2026



N° d'ordre
810

THESES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR INGENIEUR

PAR

ANATOL GLOBUS

1^{re} THÈSE — INFLUENCE DE LA STRUCTURE GRANULAIRE
SUR LA DISPERSION DE LA PERMEABILITÉ DES
FERRITES.

2^e THÈSE — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 7 JUIN 1963 devant la Commission d'examen.

MM. GRIVET . . . *Président*

FREYMANN . }
FRIEDEL . . . } *Examineurs.*

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen M. ZAMANSKY

PROFESSEURS

G. JULIA	f	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.
FRENANT	T	Anatomie et Histologie comparée.	CUVILLIER	T	Micropaléontologie.
GRASSÉ	T	Evolution des êtres organisés.	JUNG	T	Pétrographie.
PREVOST	T	Chimie organique.	TRILLAT	T	Microscopie et diffusion électronique.
WYART	T	Minéralo et Cristallog.	WIEMANN	T	Chimie organique et structurale.
TEISSIER	T	Zoologie.	JACQUINOT	T	Spectroscopie et physique céleste (Orsay).
MANGENOT	T	Biologie vég. (Orsay).	VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
AUGER	T	Physique quantique et Relativité.	DESTOUCHES	T	Théories physiques.
MONNIER	T	Physiologie générale	AMIEL	T	Chimie générale.
PIVETEAU	T	Paléontologie.	HOCART	T	Minéralogie et cristallog.
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	J.-P. MATHIEU	T	Physique optique.
CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	COUTEAU	T	Biologie animale (P.C.B.).
LAFFITTE	T	Chimie générale.	MAY	T	Zoologie (Orsay).
FAVARD	T	Géométrie supérieure	CHOQUET	T	Théorie des fonctions et Topologie.
COULOMB	T	Physique du Globe.	FELDMANN	T	Biologie végét. marine.
M ^{lle} COUSIN	T	Biologie animale (S.P.C.N.).	GUINIER	T	Physique des solides (Orsay).
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	JOST	T	Physiologie comparée.
DRACH	T	Zoologie.	FORTET	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.
KASTLER	T	Physique (E.N.S.).	SCHWARTZ	T	Calcul diff. et Intégral.
EPHRUSSI	T	Génétique.	CHOUARD	T	Physiologie végétale.
RIVIÈRE	T	Géologie S.P.C.N. et Sédim.	MALAVARD	T	Aviation (Techn. Aéronaut.).
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P.C.B.).	BRELOT	T	Calcul diff. et Intégral.
LUCAS R.	T	Recherches physiques.	NORMANT	T	Chimie organique.
THOMAS A.	T	Biologie cellulaire.	BENARD	T	Chimie minérale.
ARNULF	T	Optique appliquée.	BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
MORAND	T	Physique enseignement.	DUGUE	T	Statistiques mathématiques.
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.).	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
FORTIER	T	Mécanique expérim. des fluides.	ULRICH	T	Physiologie végétale.
DANJON	T	Astronomie.	MARECHAL	T	Optique théorique et appliquée.
PETIT	T	Biologie maritime.	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	CHADEFAUD	T	Botanique.
GALLIEN	T	Embryologie.	M ^{lle} LE BRETON	T	Physio. de la nutrition.
EICHHORN	T	Botanique.	SALEM	T	Mathématiques générales.
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).	LELONG	T	Application de l'analyse à la géométrie.
M ^{lle} CAUCHOIS	T	Chimie physique.	DEVILLERS	T	Anatomie et Histol. Comp.
THELLIER	T	Physique du Globe.	EHRESMANN	T	Topologie algébrique
L'HÉRITIER	T	Biologie générale (Orsay).			
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay).			
PONCIN	T	Mécanique générale.			
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.			
QUELET	T	Chimie organique.			
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.			

PROFESSEURS (suite)

FRANÇON T Physique (S.P.C.N.).
GUANGEAUD T Géographie phys. et
Géol. dynamique.
GODEMENT T Mathématiques
(M.P.C.).
PISOT T Tech. mathém. de la
phys.
ROCH T Géologie.
SCHATZMAN T Astrophysique.
TERMIER T Paléontologie stratig.
ZAMANSKY T Mathématiques gé-
nérales.
LENNUIER T Physique (M.G.P.).
RIZET T Génétique.
ROUTHIER T Géologie appliquée.
M^{me} TONNELAT .. T Physique théorique.
DIXMIER T Mathématiques
(M.P.C.).
SOUCHAY T Chimie générale.
AIGRAIN T Electrotechnique gé-
nérale.
BRUSSET T Chimie systématique
M. LEVY T Physique théorique
des hautes éner-
gies (Orsay).
M^{me} CHAIX T Chimie biologique.
M^{me} HUREL-P T Biologie végétale
(P.C.B.).
PIAUX T Chimie (M.P.C.).
BRUN T Mécanique théorique
des fluides.
LEDERER T Chimie biologique.
M^{me} DUBREUIL .. T Mathématique
(Agrég.).
M^{me} LELONG T Mathématiques II
(E.N.S.).
BELLAIR T Géologie (S.P.C.N.).
COTTE T Physique électricité.
DUBOIS J.E. T Chimie organique.
LAMOTTE T Zoologie (E.N.S.).
MICHEL A. T Chimie minérale
(Orsay).
OLMER T Energétique génè.
ROUAULT T Electricité (Orsay).
GAUTHIER T Mécanique appliquée.
BARCHWITZ T Chimie physique.
BROSSEL T Physique atomique.
BUSER T Physiologie compa-
rée.
CAMUS T Physiologie végétale
(B.M.P.V.).
CASTAING T Physique II Ther-
mod. (Orsay).
CURIEN T Minéralo. et cristal-
log.
MOYSE T Physiologique végét.
(Orsay).
NOIROT T Evolution des êtres
org.
PANNETIER T Chimie générale.
POSSOMPS T Zoologie.
PULLMANN T Chimie quantique.
TEILLAC T Physique nucl. et
radio-activité.
TONNELAT T Biologie physico-
chim.
VILLE T Econométrie.
WILLEMART T Chimie (P.C.B.).
DODE T Chimie (Orsay).
FREYMAN T Recherches physi-
ques.

GUINOCHET T Biol. vég. (S.P.C.N.
(Orsay).
ROLLET T Chimie minérale.
M^{me} JOSIEN T Chimie (S.P.C.N.).
CHEVALLEY T Géométrie algéb. et
théorie des grou-
pes.
ARNOULT T Electronique (Orsay).
CHAPELLE T Physique (Orsay).
DELANGE T Mathématiques I
(Orsay).
DENY T Mathématiques génè.
(Orsay).
GERMAIN T Mécanique théor. des
fluides.
LUCAS G. T Géologie.
ALLARD T Chimie physique.
BERTHE T. T Phys. des particules
fond.
BRICART T Météor. et phys. de
l'atmosphère.
M^{me} ALBE-FESSARD T Psychophysiologie.
FRIEDEL T Physico des solides.
(Orsay).
M. JULIA T Etudes des molé-
culaires naturelles
complexes.
LENDER T Biologie animale
(S.P.C.N.) (Orsay).
MAGAT T Physico-chimie des
radio-éléments.
M^{me} QUINTIN ... T Electrochimie.
MONOD T Chimie du métabo-
lisme.
BENOIT T Physiologie animale
(Orsay).
DE POSSEL T Analyse numérique.
CHARLOT T Chimie analytique.
LEMEE T Physiologie végétale
(B.M.P.V.) (Orsay).
GUERIN T Chimie (M.P.C.) (Or-
say).
CHATELET M. .. T Chimie (P.C.B.).
JEAN T Physique nucléaire
(Orsay).
MATTIER T Physique (S.P.C.N.).
BERGERARD T Zoologie (Orsay).
BERTIN T Electronique (Orsay)
BOUSSIÈRES ... T Chimie des radio-
éléments (Orsay).
M^{me} COUTURE .. T Thermodynamique et
mcc. physique.
ELLENBERGER .. T Géologie des grandes
régions du globe.
FRANC T Biologie animale
(P.C.B.).
SCHNELL T Botanique tropicale
(Orsay).
STOLKOWSKY .. T Physiologie végétale.
ACHER T Chimie biol. (Orsay).
BAUDOIN T Biologie animale
(P.C.B.).
BEAUMONT T Biologie animale
(S.P.C.N.).
BLAMONT T Géophysique iono-
sphère.
BOURREAU T Botanique.
CURIE D. T Physique (M.G.P.).
DURAND-DELGA .. T Géologie.
FREON T Chimie organique
(Orsay).

PROFESSEURS (suite)

HELLER	T	Physiologie végétale.	BLANC-LAPIERRE. T	Physique (E.N.S.) (Orsay).
TORTRAT	T	Calcul des probabilités.	CHEVAUGEON ...	T Botanique (Orsay).
CAULLEUX		Géologie (S.P.C.N.).	KAHANE	T Mathématiques (Orsay).
MAGNAN	T	Physique (S.P.C.N.).	SAMUEL	T Mathémat. (E.N.S.) féminines.
DAUDEL	T	Mécanique ondulatoire appliq. à la chimie théorique et à la physique nucléaire.	KOURGANOFF ...	T Astronomie (Orsay).
M ^{re} FOURCROY .		Biologie végétale (S.P.C.N.).	THIRY	T Mécanique céleste.
M ^{re} CHOQUET-BRUHAT	T	Mécan. analytique et mécan. céleste.	ABELES	Physique (S.P.S.C.N.).
M ^{re} VEIL		Physiologie gén.	AMAT	Physique (P.C.B.).
LWOFF	T	Microbiologie.	AUBOIN	Géologie.
SIESTRUNCK	T	Mécan. phys. et expérimentim.	M ^{re} BENOIT-GUEUTAL	Physique nuclé. et radioactivité.
LACOMBE	T	Métallurgie des métaux nucléaires.	BOUGIS	Biologie marine (Villefranche/mer).
BROCHARD	T	Physique (P.C.B.) (Orsay).	BRUHAT	T Mathématiques (M.P.C.).
CABANNES	T	Mécanique générale.	BRUNN	T Géologie historique (Orsay).
LESIEUR	T	Mathématiques I (Orsay).	CHABBAL	Physique (M.G.P.) (Orsay).
MAZET	T	Mécanique générale (Orsay).	DEHEUVELS	T Mathématique propé (Orsay).
CAIRE		Géographie physique et Géologie dynamique.	D'ESPAGNAT ...	Physique théorique (Orsay).
COMOLET	T	Mécanique des fluides.	FURON	Géologie (S.P.C.N.).
CORABŒUF		Physiologie animale (Orsay).	M ^{re} GANS	T Génétique.
DELLOUE		Physique de l'exosphère.	GENÈVES	Biologie végétale (P.C.B.).
GORENFLOT		Botanique II (Orsay).	GUILBERT	Physique (C.U.S. Orléans).
HOUILLOU		Biologie animale (P.C.B.).	HUPE	Pétrographie.
JULLIEN J.		Chimie (S.P.C.N.) (Orsay).	HOLLANDE	T Biologie générale.
MALGRANGE	T	Technique math. de la physique (Orsay).	LIONS	T Analyse numérique.
OLIVIER		Antropologie.	MAITTE	Chimie (P.C.B.).
NOZERAN	T	Botanique II (Orsay)	MEYER	Physique propédeutique.
			NICOLAS	Géologie appliquée.
			PANIGEL	Biologie générale.
			RAVIER	Pétrographie.
			ROSEAU	T Mécanique théorique des fluides.
			ROUBINE	Electronique.
			SILBER	T Chimie (P.C.B.).
			UEBERSFELD	T Electronique.
			YVON	T Théories physiques.

Le Secrétaire Général R. POULLAIN

PLAN

- I. ÉTAT ACTUEL DES RECHERCHES.
- II. TECHNIQUE DE MESURE.
- III. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.
 - A) Spectres magnétiques de ferrites de nickel. Observations générales.
 - B) Influence de l'homogénéité granulaire sur le caractère des spectres.
 - C) Influence des dimensions des grains sur la perméabilité initiale.
- IV. DISCUSSION ET HYPOTHÈSES.
- CONCLUSION.

INTRODUCTION

L'utilisation de dispositifs industriels à performances élevées et dont, par ailleurs, le poids et l'encombrement soient les plus réduits possible, a toujours exigé la mise au point de matériaux fournissant une perméabilité initiale élevée accompagnée de faibles pertes.

De beaux succès ont été obtenus sur des alliages ferromagnétiques du type supermalloy ($\mu_{i \text{ st}} \simeq 100\,000$).

Cependant, une limite importante à l'utilisation de ces matériaux apparaissait corrélativement. On constate en effet une loi générale : au-delà d'une certaine fréquence, la perméabilité chute rapidement et cette fréquence est d'autant plus faible que la perméabilité est plus élevée.

Les causes de cette dispersion (chute de la perméabilité et augmentation rapide des pertes) dans les alliages sont bien connues : courants de Foucault, effet de peau, hystérésis. Une part importante de ces pertes étant liée à l'aspect massif des matériaux employés, on fut conduit naturellement à utiliser des poudres métalliques qui permirent d'étendre la gamme de fréquence d'utilisation au prix d'une réduction importante de la perméabilité.

La découverte des oxydes métalliques ferrimagnétiques à forte résistivité représenta dans ce domaine un progrès considérable. Cependant, on retrouve, avec un décalage dans l'échelle des fréquences, les problèmes déjà rencontrés pour les matériaux ferromagnétiques. En particulier, l'augmentation de la perméabilité entraîne toujours une diminution de la fréquence de coupure et par suite une limitation des possibilités d'utilisation du matériau. De plus, les causes de la dispersion demeurent ici très imparfaitement connues.

A l'heure où la technique tend à utiliser des gammes de fréquences de plus en plus élevées, le problème reste donc posé :

— Problème théorique de la connaissance des divers mécanismes de la perméabilité et de leur importance respective en fonction de la fréquence.

— Problème pratique de l'obtention de matériaux dont la perméabilité plus grande ait une fréquence de coupure plus élevée.

Notre étude comporte la mesure de la perméabilité de divers échantillons de ferrites, dans une gamme de fréquence s'étendant jusqu'à 2 000 MHz. Nous nous intéressons ici exclusivement à la perméabilité initiale. Nous appellerons μ la perméabilité relative définie dans le système MKSA rationalisé, par la relation :

$$B = \mu_0 (H + M) = \mu_0 \mu H \text{ avec } \mu = 1 + \chi$$

Cette relation algébrique est valable dans les milieux isotropes du point de vue magnétique, où champ magnétique et aimantation sont représentés par des vecteurs parallèles.

En fait, les milieux réels présentent toujours une certaine anisotropie à l'échelle microcristalline. Cependant, on peut les considérer comme des milieux isotropes par un effet de compensation lorsqu'on étudie des échantillons de dimensions suffisantes.

Le comportement magnétique du matériau peut alors être valablement représenté par une perméabilité apparente de la forme : $\mu = \mu' - j \mu''$, n'introduisant que la notion de déphasage dans le temps.

Par emprunt au langage de la spectroscopie, les courbes de μ' et μ'' en fonction de la fréquence du champ appliqué sont appelées, d'une façon classique, spectres de dispersion et d'absorption de la perméabilité du matériau considéré.

I. ETAT ACTUEL DES RECHERCHES

L'intérêt théorique et pratique des propriétés magnétiques des ferrites en fonction de la fréquence a déjà provoqué de nombreux travaux dans ce domaine et la littérature présente un certain nombre d'exemples de spectres ainsi que des essais d'interprétation théorique.

Les résultats des expériences publiés font apparaître une large zone de dispersion qui débute dans la gamme des fréquences radio (1 — 100 MHz). μ' relativement constant jusque là diminue rapidement alors que μ'' passe par un maximum.

Ce schéma se complique parfois, μ' passant avant sa chute par un maximum d'amplitude généralement faible.

D'autre part, on peut observer un deuxième phénomène de dispersion qui se manifeste le plus souvent comme une déformation du premier phénomène, mais qui sur certains spectres en est nettement séparé, et qui intervient pour des fréquences plus élevées. Lorsqu'elle est distincte, cette dernière dispersion a un caractère de résonance nettement marqué : la quantité $\mu' - 1$ passe souvent par des valeurs négatives.

Etant donné son caractère de résonance et l'ordre de grandeur des fréquences pour lesquelles elle se manifeste, cette dispersion est généralement attribuée à la résonance des spins dans le champ effectif d'anisotropie, dans les domaines de Weiss.

On connaît la formule générale donnant la fréquence de résonance des spins dans les milieux gyromagnétiques.

$$\omega = \gamma H_1$$

γ étant le rapport gyromagnétique et H_1 le champ efficace de Kittel.

Lorsque le matériau est dans les conditions naturelles, le rôle de champ directeur peut être joué par le champ effectif, appelé aussi parfois champ fictif d'anisotropie. Ce champ tient compte de toutes les influences qui conduisent à une variation de l'énergie libre du système

magnétique lorsque le vecteur aimantation est écarté de sa direction d'équilibre .

Les principales contributions à ce champ sont dues à : l'anisotropie magnétocristalline dont les premiers, Landau et Lifshitz montrèrent [1] qu'elle peut être considérée comme un champ effectif; l'anisotropie magnéto-élastique, les tensions internes, les champs démagnétisants dus au facteur de forme et à l'orientation des domaines par rapport au champ excitateur.

L'origine de la dispersion qui intervient dans la gamme des fréquences radio est par contre beaucoup plus controversée. Elle est attribuée par certains auteurs au mouvement des parois [2], par d'autres à la rotation des spins [3, 4]. Dans ce dernier cas, la seconde dispersion, lorsqu'elle apparaît, est encore attribuée à une résonance des spins, mais dans des conditions particulières.

Les difficultés d'interprétation proviennent du fait que les différentes particularités de la dispersion principale : caractère, largeur, fréquence, peuvent s'interpréter en fonction de l'un ou l'autre mécanisme. Le caractère, résonance ou relaxation, n'est pas nettement marqué. La possibilité d'un caractère de résonance a été interprétée en faveur de l'action des spins, mais depuis les premiers travaux de Döring [5], introduisant la notion d'inertie de paroi, la possibilité théorique d'une résonance due à l'action des parois a été définitivement établie.

La largeur de la dispersion peut être expliquée dans le cas de résonance de spin par l'existence dans les domaines des champs démagnétisants de Polder-Smith [6] qui feraient varier le champ de résonance de H à $(H_{\text{eff}} + M_s)$ suivant l'orientation des domaines.

L'observation des fréquences d'absorption (fréquences correspondant au maximum de pertes) n'a pas apporté d'arguments décisifs. Diverses formules ont été établies pour déterminer cette fréquence dans l'un et l'autre cas à partir des paramètres propres au matériau. Dans le cas de résonance de paroi, les travaux de Döring conduisent à la formule :

$$f_{\text{rés.}} = 50 \left(\frac{k}{a} \right)^{1/4} \left[\frac{1}{\sqrt{d}} \frac{M_s}{\sqrt{\mu_{\text{stat}} - 1}} \left(\frac{T_c}{K} \right)^{1/4} \right]$$

avec M_s : aimantation à saturation,

d : largeur moyenne des domaines,

k : constante de Boltzmann,

a : constante du réseau,

T_c : point de Curie du ferrite,

K : constante d'anisotropie.

La valeur de d reste une inconnue.

Pour la résonance de spin, nous citerons la relation de Snoek

$$f_{\text{rés.}} = \frac{4}{3} \gamma \frac{M_s}{\mu_{\text{stat.}} - 1}$$

Nous remarquerons que les deux formules font intervenir la valeur $\mu_{\text{stat.}}$ de la perméabilité statique. Pour les applications, il faudrait donc, en toute rigueur, pouvoir séparer, dans la valeur totale de la perméabilité obtenue expérimentalement, la part respective due à chacun des mécanismes; ce que l'on ne sait faire à priori. De plus, Miles, Westphal et Von Hippel [7] ont démontré que les fréquences de résonance déduites des formules (1) et (2) diffèrent peu. Le problème reste donc ouvert.

Les phénomènes étudiés font intervenir un grand nombre de paramètres et sont complexes. Leur étude nous semble souffrir encore d'un manque d'informations, dû en particulier aux difficultés des mesures et à une connaissance insuffisante des échantillons étudiés.

La précision des mesures acceptable pour connaître le comportement du matériau semble insuffisante pour une analyse plus fine des mécanismes. Un grand nombre de spectres publiés s'étendent sur une gamme de fréquence trop restreinte. Pour d'autres, l'espacement des points de mesure, espacement masqué par l'utilisation d'une échelle logarithmique, peut empêcher la mise en évidence de phénomènes intéressants.

Par ailleurs, après les travaux de Guillaud et Paulus [8], notre étude montrera tout l'intérêt qu'il faut attacher à la connaissance de la structure des matériaux mesurés: un ferrite, aggrégat polycristallin, étant insuffisamment déterminé par la connaissance de sa composition chimique, de sa densité et de sa température de frittage, qui sont les renseignements usuellement donnés.

I. TECHNIQUE DE MESURE

1 — PRINCIPE DE MESURE.

Les mesures dans l'intervalle de fréquences 100 - 1 500MHz ont été effectuées à l'aide d'un admittancemètre General-Radio, type 1602 B dont le schéma est donné par la figure 1. Cet appareil fournit directement les valeurs de la conductance et de la susceptance de l'admittance complexe que l'on étudie : $Y = G + jB$, $Z = R + jX$, $Y = 1/Z$.

La mesure des propriétés d'une ligne chargée d'un matériau permet d'obtenir les valeurs de la perméabilité et de la permittivité complexes de ce matériau à l'aide des formules classiques de propagation dans une ligne, formules que nous allons rappeler :

Dans le cas général, l'exposant de propagation linéique γ et l'impédance caractéristique Z_c de la ligne remplie de matériau sont reliés à l'exposant de propagation linéique γ_0 et à l'impédance caractéristique Z_0 de la ligne vide par les relations :

$$\frac{Z_c}{Z_0} = \mu \sqrt{\frac{1 - (\lambda/\lambda_c)^2}{\epsilon \mu - (\lambda/\lambda_c)^2}}$$
$$\frac{\gamma}{\gamma_0} = \sqrt{\frac{\epsilon \mu - (\lambda/\lambda_c)^2}{1 - (\lambda/\lambda_c)^2}}$$

$\mu = \mu' - j\mu''$ et $\epsilon = \epsilon' - j\epsilon''$ étant respectivement la perméabilité

et la permittivité du matériau, λ_c la longueur d'onde de coupure pour le mode de propagation considéré.

Dans le cas d'une ligne coaxiale dans laquelle se propage une onde TEM, λ_c est infinie, et les formules précédentes se réduisent à :

$$\frac{Z_c}{Z_o} = \mu \sqrt{1 - \epsilon/\mu} \qquad \frac{Y}{Y_o} = \sqrt{\epsilon \mu}$$

d'où :

$$\boxed{\mu = \frac{Z_c Y}{Z_o Y_o} \qquad \epsilon = \frac{Z_o Y}{Z_c Y_o}}$$

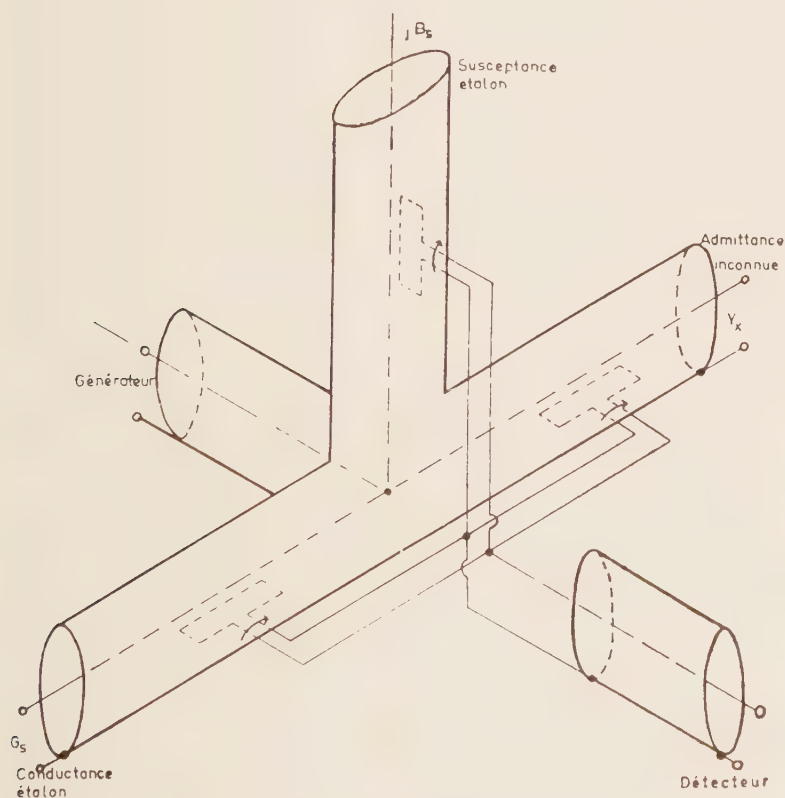


FIG. 1. — Schéma de l'admittancemètre.

En pratique, l'affaiblissement dû à la ligne vide est négligeable. On peut donc admettre que :

$$\gamma_0 \simeq j \cdot 2\pi/\lambda$$

De même, l'impédance caractéristique Z_0 de la ligne vide peut être considérée comme réelle. Alors :

$$\mu = j \frac{\lambda}{2\pi} \frac{Z_c}{Z_0} \gamma$$

$$\epsilon = j \frac{\lambda}{2\pi} \frac{Z_0}{Z_c} \gamma$$

En posant :

$$\gamma = \alpha + j \beta \quad , \quad Z_c = \eta' + j \eta''$$

on obtient :

$$\mu'' = (\lambda/2\pi Z_0) (\eta' \alpha - \eta'' \beta)$$

$$\mu' = (\lambda/2\pi Z_0) (\eta' \beta + \eta'' \alpha)$$

$$\epsilon' = \frac{\lambda Z_0}{2\pi} \frac{\eta' \beta - \eta'' \alpha}{\eta'^2 + \eta''^2}$$

$$\epsilon'' = \frac{\lambda Z_0}{2\pi} \frac{\eta' \alpha + \eta'' \beta}{\eta'^2 + \eta''^2}$$

Il est donc nécessaire de connaître expérimentalement les valeurs de λ , Z_0 , α , β , η' , η'' .

a) Z_0 est connue par construction (par exemple $Z_0 \simeq 50 \Omega$).

b) λ est déterminée à l'aide d'une ligne à longueur variable. Plus précisément on mesure $\lambda/2$ en déterminant la variation de longueur de la ligne qui redonne la même impédance. Dans le cas où $\lambda/2$ est plus grand que la partie variable de la ligne, on ajoute un tronçon de ligne de longueur convenable et connue. Cette détermination est plus précise que l'étalonnage en fréquence du générateur.

c) γ et Z_c sont déterminées en mesurant l'impédance de la ligne remplie de matériau, la ligne étant d'abord en court-circuit puis en circuit ouvert.

On sait que l'impédance d'entrée Z_x d'une ligne s'exprime en fonction de l'impédance de terminaison Z_t par la relation :

$$Z_x = Z_c \frac{Z_t + Z_c \operatorname{th} \gamma l}{Z_c + Z_t \operatorname{th} \gamma l}$$

Pour $Z_t = 0$, on a donc :

$$Z_x = Z_1 = Z_c \operatorname{th} \gamma l$$

et pour $Z_t = \infty$

$$Z_x = Z_2 = Z_c / \operatorname{th} \gamma l$$

d'où

$$Z_c = \sqrt{Z_1 Z_2} \quad \operatorname{th} \gamma l = \sqrt{Z_1 / Z_2}$$

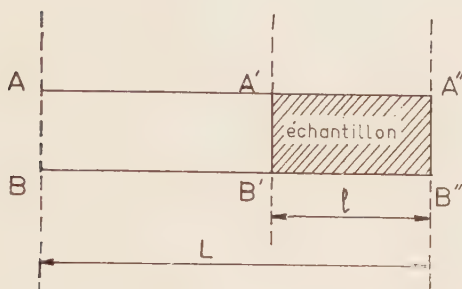


FIG. 2

Généralement, l'échantillon à mesurer ne remplit pas complètement la ligne (fig. 2). On mesure l'impédance Z_x dans le plan AB, et l'impédance à utiliser pour les calculs précédents est l'impédance Z'_x dans le plan A'B'.

On passe de l'une à l'autre par la relation :

$$Z'_x = Z_0 \frac{Z_x - Z_0 \operatorname{th} \gamma_0 (L - l)}{Z_0 - Z_x \operatorname{th} \gamma_0 (L - l)}$$

Le passage des valeurs brutes fournies par l'appareil aux quantités μ' , μ'' , ϵ' , ϵ'' , exige un calcul long et pénible. Il a été quelque peu simplifié par l'utilisation, pour les quantités complexes, de la représentation en module et argument, ce qui permet d'utiliser directement les valeurs de conductance et de susceptance obtenues. Nous avons utilisé de plus un système graphique pour le passage de la représentation complexe à la représentation en module et argument.

L'argument de $\operatorname{th} \gamma l$ a été obtenu en utilisant les abaques de Kennely. Une partie importante de notre travail était déjà effectuée, quand la possibilité d'utiliser une machine à calculer électronique nous a donné, après programmation de ce problème, un moyen de calcul plus rapide et plus précis. Tous les résultats intéressants déjà obtenus ont été recalculés par cette méthode.

2 — ESSAIS PRELIMINAIRES

La mesure de la perméabilité complexe de quelques échantillons, dans la gamme de fréquences 100 - 1 500 MHz, nous ont permis de déceler des anomalies de faible amplitude dans les spectres de dispersion et d'absorption de certains ferrites de Ni-Zn.

D'autre part, nous nous sommes aperçus que la reproductibilité des mesures était insuffisante, la dispersion des points de mesures dépassant souvent l'amplitude des phénomènes observés. De plus, la courbe de dispersion présentait une discontinuité à 1 000 MHz, la susceptance étalon et l'échelle de lecture devant être changées à cette fréquence.

Comme le phénomène observé était situé dans cette zone critique, et que d'autre part, l'erreur nominale de l'admittancemètre donnée par la notice General-Radio peut atteindre alors $\pm (5 \sqrt{\text{valeur du multiplicateur}}) \%$, toute interprétation des phénomènes étudiés était impossible, et une amélioration de la précision de notre appareillage était nécessaire.

3 — MISE AU POINT DE L'APPAREILLAGE.

A. — Introduction.

Le circuit de mesure est composé de deux parties essentielles : l'admittancemètre et la ligne coaxiale remplie partiellement par l'échantillon. Chaque partie comporte plusieurs éléments dont l'assemblage peut introduire des sources d'erreurs. Le problème général de la difficulté des mesures dans la gamme de fréquences utilisées (réflexions, rayonnement, interactions diverses), se complique ici du fait de l'importance fondamentale de la position des divers éléments, variable en fonction de la fréquence et des conditions de mesures.

Ainsi le seul tarage de la susceptance-étalon met en jeu, outre le réglage de cette dernière, celui des trois boucles orientales (multiplicateur, susceptance, conductance), une terminaison de court-circuit ou de circuit ouvert, et fait intervenir le comportement réciproque de ces divers composants.

Dans ces conditions, la mise au point de notre appareillage a nécessité l'établissement d'une méthode particulière de réglage permettant d'étudier les propriétés individuelles des divers éléments à l'aide du montage lui-même. Nous ne reprendrons pas dans l'exposé de cette méthode certains détails purement techniques déjà publiés [9].

B. — Réglage des éléments de l'admittancemètre.

a) *Réglage du bras de susceptance.*

Le fait que l'échelle de la susceptance possède des valeurs positives et des valeurs négatives, qui doivent être symétriques par rapport à son zéro, permet la vérification du réglage du bras de la susceptance.

Comme principe de vérification, nous avons utilisé le fait que pour deux positions M1 et M2 bien définies du bras du multiplicateur, nous devons obtenir le même rapport pour les valeurs mesurées d'une susceptance quelconque, que cette susceptance soit positive ou négative.

Il est bien évident que ce principe de réglage n'implique nullement un étalonnage correct du bras du multiplicateur. Pour éviter tout problème introduit par l'action d'une conductance, la charge variable utilisée était une ligne vide sans pertes, fermée par un court-circuit, ce qui représente une susceptance pure avec une excellente approximation.

b) Réglage du multiplicateur.

Les mesures fournissent souvent des valeurs élevées de la susceptance dépassant 20 millimhos, ce qui oblige à utiliser le multiplicateur de l'appareil. De plus une mesure peut donner une forte valeur de la susceptance et une faible valeur de la conductance ou inversement.

Comme le multiplicateur est commun et que les échelles de l'admittancemètre sont resserrées vers les faibles valeurs, l'incertitude relative sur la plus faible quantité peut être très grande. Nous avons remarqué de plus que l'emploi de facteurs de multiplication différents conduisait à des résultats assez discordants.

Pour régler le bras du multiplicateur, nous avons utilisé le fait que le bras de la susceptance a déjà été réglé et que, en première approximation, l'indication de la susceptance pour $M = 1$ est correcte, puisqu'alors la boucle du multiplicateur est sensiblement perpendiculaire aux lignes du champ magnétique et qu'un léger dérèglement angulaire ne produit pas d'erreur appréciable.

Si les valeurs fournies par le multiplicateur sont exactes, le produit de la valeur lue sur l'échelle de susceptance par la valeur du multiplicateur doit être constant et égal à la valeur obtenue pour $M = 1$.

Pour atteindre ce résultat, nous avons dû procéder à de nombreux tâtonnements permettant d'obtenir une orientation correcte du bras du multiplicateur par rapport à la position géométrique de la boucle du multiplicateur. Comme ci-dessus, la susceptance mesurée était une ligne fermée par un court-circuit sans pertes.

c) Réglage du bras de conductance.

Le multiplicateur étant réglé, il est désormais facile de l'utiliser pour vérifier les indications données par le bras de conductance. Pratiquement, le problème le plus difficile a été de réaliser matériellement des conductances pures de valeurs diverses.

Nous l'avons résolu cependant en combinant la longueur de la ligne et la position dans cette ligne d'échantillons convenables.

Les figures 3 et 4 montrent l'influence du multiplicateur sur les valeurs mesurées avant et après réglage.

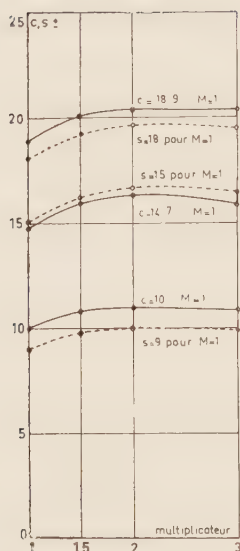


FIG. 3

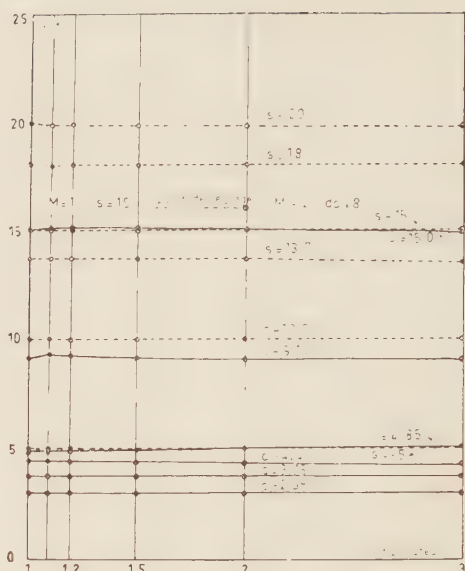


FIG. 4

C. — Ligne coaxiale.

a) Introduction.

La difficulté des mesures en ligne coaxiale explique, tout au moins en partie, que le comportement des ferrites dans la gamme de fréquences supérieures à 100 MHz constitue un domaine peu étudié. Les problèmes soulevés par ces mesures ont été discutés par divers auteurs. Nous citerons Faulkner (10) qui indique en particulier la possibilité de l'apparition de phénomènes périodiques en microondes, phénomènes dus à la distance entre la surface latérale de l'échantillon et la paroi de la ligne.

Kondorskii et Shackov (11) ont signalé la difficulté de déceler l'existence de perturbations provoquées par des inhomogénéités sans pertes dans la ligne et montré l'importance des erreurs qui s'ensuivent.

Prache (12) a constaté que les calculs aboutissent souvent à des valeurs négatives de ϵ'' , ce qui montre nettement que la précision des mesures est insuffisante.

Signalons un autre problème concernant l'échantillon. La crainte d'effets dimensionnels (13) amène à utiliser des échantillons minces. Cependant, pour obtenir une sensibilité suffisante aux plus basses fréquences de la gamme de mesures, il est nécessaire d'avoir une quantité de matériau relativement importante.

La méthode utilisée par certains auteurs (2) consistant à adapter la longueur de l'échantillon à la fréquence de mesure, peut dans certains

cas entraîner, comme nous le montrerons plus tard, de graves erreurs du fait de l'inhomogénéité magnétique des échantillons. Les essais effectués à ce stade du réglage du circuit ont entièrement confirmé l'importance des difficultés : en particulier nous obtenions des mesures non reproductibles suivant le matériel utilisé pour la ligne, et généralement des valeurs négatives pour ϵ'' . Une amélioration très sensible a été obtenue lorsqu'on a modifié la méthode de mesure en circuit ouvert, et que la constitution de la ligne et la taille des échantillons ont été particulièrement soignées.

b) *Méthode de mesure.*

Le principe de mesure exige que la distance entre la surface d'entrée de l'échantillon et la boucle de mesure soit un nombre entier de fois $\lambda/2$. Cette distance est déterminée préalablement par une mesure sur la ligne vide en utilisant habituellement une ligne ouverte à son extrémité. Cette méthode présente deux inconvénients : le rayonnement en bout de ligne et la difficulté de centrage du conducteur intérieur, qui provoquent une incertitude sur la valeur de $\lambda/2$.

Nous avons donc systématiquement remplacé les mesures sur ligne ouverte par des mesures sur une ligne fermée dont la longueur est modifiée de $\lambda/4$. Ce procédé supprime les inconvénients précédents. Par contre, il exige l'usage de tubes plus longs, nécessite la mesure de $\lambda/2$ et entraîne un déplacement de l'échantillon dans la ligne pour la mesure en circuit ouvert.

Pour montrer l'importance de ce problème, nous donnons, tableau 1, les valeurs fournies pour un échantillon par les mesures à 1200 MHz.

a) dans le cas de réglage à ligne ouverte.

b) dans le cas de réglage à ligne fermée.

Le passage d'un réglage à l'autre entraîne un décalage de la position de l'échantillon par rapport à l'admittancemètre de 0,65 cm pour $\lambda/4 = 6,25$ cm.

Tableau I

Fréquence $f = 1200$ MHz. Longueur de l'échantillon = 6,5 mm.

	μ'	μ''	ϵ'	ϵ''
a)	8,3	5,05	13,1	3,2
b)	9,2	3,9	14,3	4,4

c) Constitution de la ligne de mesure.

La réalisation de la ligne a été particulièrement soignée. Nous avons encore amélioré la ligne déjà décrite (9), les tolérances mécaniques ont été encore réduites : diamètre du conducteur extérieur : $14,29 \pm 0,012$ mm diamètre du conducteur intérieur : $6,2 \pm 0,005$ mm. La précision sur le conducteur intérieur a été obtenue par un rodage manuel permettant un frottement gras d'un échantillon donné sur toute la longueur. De plus, au lieu d'ajouter différents tronçons de tubes pour les différentes fréquences, ce qui malgré les précautions prises entraîne aux joints des risques de réflexions et des difficultés de passage pour les échantillons bien ajustés, nous n'utilisons plus qu'un tube d'une seule pièce de longueur convenable.

D. — Usinage des échantillons.

Quant aux échantillons, nous avons obtenu des diamètres intérieurs et extérieurs extrêmement précis à l'aide de meules diamantées. Les cotes sont contrôlées par des calibres en acier trempé spécialement préparés. Le tableau II montre l'influence sur les valeurs mesurées des variations des diamètres de l'échantillon par rapport à ceux de la ligne.

Tableau II

Fréquence f en MHz	Longueur de l'échantil. en mm	Diamètre extérieur de l'échantil. en mm	Diamètre intérieur de l'échantil. en mm	μ'	μ''	ε'	ε''
900	6	14,25	6,20	3,03	4,11	11,4	4,3
	6	14,04	6,20	2,85	4,61	9,5	2,4
900	6	14,25	6,20	3,48	4,60	9,7	1,1
	6	14,25	6,22	3,43	4,78	9,57	0,7
900	4	14,25	6,20	4,36	9,9	9,7	0,44
	4	14,25	6,58	3,66	8,04	6,36	0,35

E. — Ajustage de la susceptance-étalon.

Les mesures de la perméabilité complexe effectuées après la mise au point du circuit, ont permis d'obtenir une bonne reproductibilité des mesures et une continuité correcte des points de mesures dans le spectre d'absorption μ'' .

Cependant, nous avons constaté encore des défauts de continuité dans la courbe de μ' , une dispersion des points qui n'avait pas de correspondance dans la courbe de μ'' . Nous l'avons donc attribuée à une erreur due à la méthode de tarage utilisée, qui peut fausser la valeur de la susceptance-étalon que l'on doit régler à 50 Ω à chaque fréquence.

On obtient l'ajustage de cette susceptance-étalon, en fonction de la fréquence, par la comparaison des déviations du détecteur dues à cette charge imaginaire avec celles dues à la charge active constante 50 Ω . Selon la notice « General-Radio » la méthode est la suivante :

On relie la connexion « Y_x » (fig. 1) à une terminaison 874-WO (circuit ouvert) jusqu'à 1000 MHz, et à une terminaison 874-WN (court-circuit) au-dessus de 1000 MHz. La charge variable avec la fréquence devrait être annulée par le multiplicateur placé sur la position ∞ . Mais en réalité pour les mesures précises, la charge résiduelle n'est pas nulle; en outre la recherche de la position ∞ (électrique) du multiplicateur devient, pour les fréquences élevées de la gamme utilisée, assez critique.

A 1000 MHz, le remplacement de la terminaison 874-WO par la terminaison 874-WN modifie l'influence de la charge résiduelle. D'autre part, le changement de la susceptance-étalon intervenant pour cette même fréquence inverse le signe des échelles (gauche et droite) de susceptance, et donc change la valeur et le sens d'une erreur absolue quelconque due par exemple au décalage du zéro. Ces deux facteurs introduisent une discontinuité très nette dans les mesures.

Ce défaut a été éliminé par les modifications suivantes. On utilise une seule échelle de l'admittancemètre, ce qui est rendu possible par l'emploi pour toute la gamme de fréquences d'une susceptance-étalon correspondant à une charge toujours du même signe. On remplace les terminaisons 874-WO et 874-WN par une charge nulle, réalisée par la connexion en « Y_x » d'une charge imaginaire variable, réglable en fonction de la fréquence utilisée.

4 — REGLAGES ET VERIFICATIONS DANS LES CONDITIONS DE TRAVAIL

A. — Principe

Le réglage des différents composants étant effectué à 300 MHz, il était nécessaire de vérifier le comportement de l'ensemble du circuit dans les conditions de mesure et pour toute la gamme de fréquences. Cette vérification sera considérée comme obtenue, lorsque nous remplissons les différentes conditions que nous avons déjà prises comme test :

- symétrie de l'échelle de susceptance,
- constance de la valeur de la susceptance et de la conductance, quel que soit le multiplicateur utilisé.

Ce résultat ne peut être atteint que si nous avons, par des retouches appropriées, réussi à éliminer la plus grande partie des effets parasites, tels que rayonnements, réflexions, etc...

Nous donnons les étapes du réglage en soulignant que chacune de ces étapes nécessite de nombreux tâtonnements.

B. — Tarage de l'ensemble du circuit.

a) La charge imaginaire nulle est réalisée par la ligne de mesure elle-même. Le multiplicateur est en position $M = 1$, qui donne la plus grande sensibilité, au lieu de $M = \infty$ qui éliminait pratiquement l'influence de la ligne, et donc des réflexions éventuelles pendant le tarage. On s'efforce alors, par retouches successives du réglage du bras de susceptance et de la longueur de la ligne, d'obtenir les mêmes déviations du détecteur pour des positions symétriques du bras de susceptance, aussi bien pour $M = \infty$ que pour $M = 1$.

b) On peut maintenant ajuster la susceptance étalon par rapport à la conductance 20 millimhos, pour la position de travail $M = 1$ qui met en jeu l'ensemble de l'appareillage. Cet ajustage a été vérifié non seulement pour la valeur classique (20 millimhos), mais aussi pour d'autres valeurs (1,5; 6; 12; 15 millimhos), ce qui permet de vérifier le comportement de l'appareil pour des positions relatives différentes des boucles de susceptance et de conductance. On reprend le point *a* en effectuant si besoin est, les corrections nécessaires.

c) Introduisant alors les admittances diverses, on revoit le réglage des positions du multiplicateur ($M = 1; 2; 3; 4$) dans le cas de susceptances pures, de conductances pures et d'admittances complexes.

Nous remarquerons l'intérêt des réglages effectués pour de faibles valeurs de conductance et de susceptance. Dans l'étude du multiplicateur, nous avons déjà signalé la nécessité d'un étalonnage précis de l'appareil pour ces valeurs. En outre, on bénéficie alors de la plus grande sensibilité de l'appareil et du détecteur, et on a la possibilité d'éliminer plus facilement de faibles erreurs absolues.

5 — Améliorations mécaniques.

Des perfectionnements divers permettant de rendre les réglages et les mesures plus rapides et plus faciles ont été apportés à l'appareil.

— Compte-tenu de la sensibilité de l'admittancemètre, les échelles ont été dilatées d'environ trois fois ce qui a permis de diminuer l'incertitude de lecture dans les zones où les graduations sont resserrées.

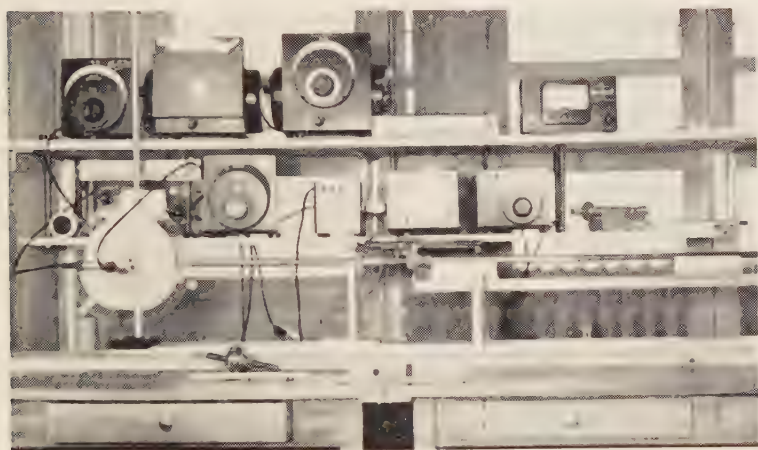
— Des dispositifs mécaniques à enclenchement, placés sur les générateurs, sur le stub susceptance-étalon et sur le multiplicateur, assurent le positionnement précis de ces éléments.

— Un vernier permet d'effectuer facilement de faibles corrections du zéro de susceptance. Les mesures de longueur exigeant une grande

précision, nous avons muni la ligne à longueur variable d'un pied à coulisse.

— La lecture précise du déplacement des échantillons est assurée par une jauge de profondeur construite spécialement.

— Le danger de détérioration des échantillons fragiles joint au souci d'éviter toute déformation mécanique de la ligne a conduit à concevoir un banc support spécial facilitant les manipulations, et assurant la stabilité de l'ensemble. Nous disposons désormais d'un appareillage commode dont l'usage est relativement aisé.



Jeux de conducteurs intérieurs (en acier argenté)
et extérieurs (en laiton).

FIG. 5

6 — VERIFICATION ET DISCUSSION DES RESULTATS.

Ainsi donc, nous avons pu mettre au point une méthode qui, moyennant beaucoup de précautions, a donné des résultats satisfaisants dans toute la gamme de fréquences 100 — 1500 MHz. *Cette méthode a été conçue d'après la constitution même de l'appareil.* C'est ainsi que certains éléments ont pu être réglés indépendamment de l'exactitude de l'étalonnage des autres composants, ce qui a créé une base pour la suite de la mise au point.

Nous avons bénéficié d'un autre facteur favorable : la très grande sensibilité de l'appareil qui a permis l'agrandissement des échelles, augmentant ainsi la précision des mesures.

Nous remarquerons que la possibilité même d'effectuer les réglages indiqués suppose qu'interviennent peu de perturbations. Elle constitue donc un test de la qualité des différents composants. C'est ainsi que nous avons eu plus de difficulté à régler un autre appareil du même type (difficulté due, peut-être, à une déformation mécanique d'une boucle) et que le réglage aux fréquences élevées était pratiquement impossible pour une ligne de mesure moins soignée que celle que nous avons utilisée.

Les résultats obtenus ont montré, pour un échantillon donné, une parfaite reproductibilité et une continuité remarquable des points de mesures, aussi bien en valeurs brutes qu'en valeurs calculées (fig. 6).

Cette reproductibilité n'est légèrement affectée que lorsque l'adaptation mécanique de l'échantillon à la ligne est devenue moins bonne à la suite d'un nombre important de manipulations.

Le fait que la mesure à une fréquence donnée entraîne, outre des déplacements de la ligne et de l'échantillon, un réglage spécial de l'appareil, donne une valeur toute particulière à la continuité des points de mesures sur les spectres que nous présentons. Cette reproductibilité et cette continuité ont été confirmées par des résultats complémentaires obtenus à des intervalles de temps pouvant atteindre plusieurs mois.

Cependant, si cette reproductibilité et cette continuité constituent des conditions nécessaires à la validité des mesures, elles n'impliquent nullement que nous nous sommes affranchis d'erreurs systématiques constantes ou continûment variables avec la fréquence.

Par exemple les déformations des courbes observées sur la figure pourraient être dues à l'appareillage et non pas à l'échantillon.

C'est pourquoi le comportement de l'appareil a été vérifié sur des échantillons diélectriques dont les constantes étaient connues. Aucune anomalie n'a été décelée dans toute la gamme de fréquences. A 1500 MHz nous trouvons encore des pertes négligeables, $\mu' = 0,98$, $\epsilon' = 3,07$ pour des valeurs théoriques $\mu' = 1$; $\epsilon' = 3$. Mais nous pensons que le meilleur test de la qualité des mesures a été fourni par la comparaison des résultats obtenus sur des échantillons de longueurs différentes d'un

même matériau homogène du point de vue magnétique. En effet, les conductances et susceptances présentées par la ligne chargée varient considérablement avec la longueur de l'échantillon et doivent être affectées différemment par les effets parasites dans la ligne. Par ailleurs, leur mesure conduit à placer les boucles de l'appareil dans des positions relatives diverses, ce qui modifie leurs influences mutuelles.

Si l'on considère de plus que les quantités calculées μ' , μ'' , ϵ' , ϵ'' , beaucoup plus sensibles à de faibles variations des données initiales que les quantités (globales) μ et ϵ , sont des fonctions non linéaires de variables complexes, on conçoit que toute cause d'erreur se traduirait par des résultats très divergents.

L'expérience pratiquée systématiquement sur toute la gamme de fréquences et sur des échantillons de compositions diverses nous a donné au contraire des résultats remarquablement concordants, si l'on considère que les ferrites ne sont jamais totalement homogène du point de vue magnétique. Cette concordance ne peut être accidentelle étant donné le grand nombre de points de vérification. Elle ne peut être expliquée que par la validité des mesures. Nous sommes donc en droit de penser que nous atteignons bien les véritables valeurs cherchées.



FIG. 6

7 — EXTENSION DE LA GAMME DE FREQUENCES DE MESURES.

L'étude de certains spectres montrant le début d'une zone de dispersion très accentuée vers 1500 MHz, fin de la gamme nominale d'utilisation de l'admittancemètre, nous avons essayé de poursuivre les mesures pour des fréquences plus élevées.

Cette tentative était justifiée par les excellents résultats obtenus jusque là.

Nous avons déjà signalé que les difficultés de réglage croissaient avec la fréquence. Le phénomène s'est amplifié considérablement au-delà de 1500 MHz et nous avons dû nous contenter d'un réglage approximatif et de moins bons résultats. Cependant, les mesures sur diélectriques dans

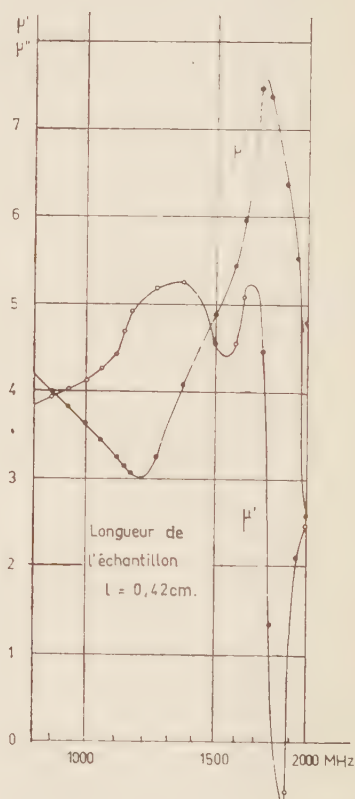
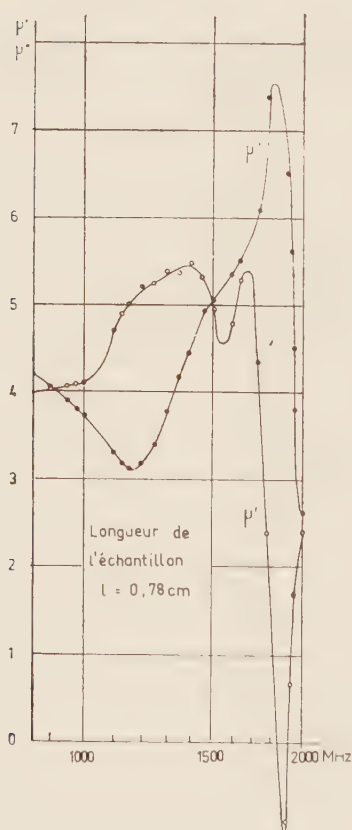


FIG. 7

cette gamme 1500-2000 MHz n'ont pas montré d'erreur supérieure à 20 %, malgré les difficultés supplémentaires dues à l'ordre de grandeur des valeurs mesurées. En effet, pour les faibles valeurs de $\sqrt{\epsilon\mu}$ de nos échantillons, les susceptances mesurées sont importantes, ce qui oblige à utiliser le multiplicateur dans les positions supérieures à $M = 3$ moins précises. De plus, par suite de la faible valeur de la conductance, les deux bras de conductance et de susceptance sont placés dans des positions où leurs influences réciproques parasites sont importantes.

Les spectres obtenus pour des échantillons de longueur différente ont la même allure et présentent des variations négligeables vis-à-vis de l'amplitude des phénomènes étudiés dans cette zone (exemple figure 7). Ces mesures conservent donc une valeur certaine malgré les restrictions indiquées.

III. RESULTATS EXPERIMENTAUX

En possession d'un appareillage de mesure éprouvé, et certains désormais que les anomalies observées vers 1000 MHz (fig. 6) dans les spectres magnétiques des ferrites de Ni-Zn étudiés étaient bien dues au matériau, nous avons tenté l'analyse de ces phénomènes.

Dans ce but, des mesures furent effectuées sur divers échantillons. Certains furent taillés dans le même bloc que l'échantillon initial, d'autres obtenus à partir de lots d'oxydes différents.

Dans le premier cas, nous avons constaté que le phénomène variait en amplitude, dans le second qu'il se déplaçait en fréquence et pouvait même disparaître de la zone de mesure.

Il ne nous fut pas possible alors de relier ces variations aux différents facteurs accessibles pour chaque échantillon, mais déjà une conclusion s'imposait : des matériaux identiques en principe, pouvaient fournir des résultats différents et il était nécessaire de séparer les propriétés fondamentales liées à la composition ou au traitement thermique, de celles qui pourraient être accidentelles.

La littérature sur les spectres des ferrites montre toute la complexité du sujet et le grand nombre des facteurs qui interviennent. Dans ces conditions, nous avons essayé d'étudier le rôle et l'importance de certains facteurs, le plus grand nombre possible de paramètres étant conservés constants.

Nous avons donc réalisé des séries d'échantillons qui nous ont permis l'étude des propriétés :

a) de ferrites de même composition en fonction de la température de frittage,

b) de ferrites frittés à la même température, mais de composition différentes. (Tableau III).

Nous avons utilisé des compositions stoechiométriques. Le broyage des oxydes entraînant un apport de fer, la proportion initiale de Fe_2O_3 en tient compte. Les séries I et II (ferrite simple de Ni) ont des compo-

Tableau III

Série	Composition	σ cgs	Température de frittage											
			a 1150°C		b 1200°C		c 1250°C		d 1300°C		e 1350°C		f 1400°C	
			$\frac{d}{g/cm^3}$	$\frac{d}{d_x} - 100$	$\frac{d}{g/cm^3}$	$\frac{d}{d_x} - 100$	$\frac{d}{g/cm^3}$	$\frac{d}{d_x} - 100$	$\frac{d}{g/cm^3}$	$\frac{d}{d_x} - 100$	$\frac{d}{g/cm^3}$	$\frac{d}{d_x} - 100$	$\frac{d}{g/cm^3}$	$\frac{d}{d_x} - 100$
I	49,7 Fe ₂ O ₃ — 50,3 NiO	48,5	4,1	76,3	4,45	82,9	4,75	88,5	4,9	91,2	5,0	93,1	5,0	93,1
II	49,5 Fe ₂ O ₃ — 50,5 NiO	48,5	4,1	76,3	4,45	82,9	4,8	89,4	4,9	91,2	5,0	93,1	5,0	93,1
III	49,5 Fe ₂ O ₃ — 45 NiO — 5,5 ZnO	62	4,15	77,4	4,6	88,0	4,9	91,4	4,9	91,4	5,05	94,2	5,0	93,2
IV	49,5 Fe ₂ O ₃ — 35 NiO — 15,5 ZnO	78	4,2	78,6	4,7	85,8	4,95	92,7	5,05	94,6	5,05	94,6	5,05	94,6

durée de frittage isotherme — 4 heures.

sirions très peu différentes. Elles ont été réalisées pour rechercher l'influence éventuelle d'une légère variation autour de la stoechiométrie.

Tous les blocs de mêmes dimensions initiales ont été obtenus dans des conditions aussi semblables que possible pour un traitement thermique donné. Les matières premières provenaient toujours des mêmes lots. Les mélanges d'oxydes ont été broyés pendant 24 heures. La poudre obtenue a été matricée sous une pression de 3700 kg/cm^2 et le bloc fritté pendant 4 heures à la température voulue dans l'oxygène pur. Le refroidissement s'effectuait dans le four. Dans tous les cas on a utilisé le même four.

Deux échantillons en forme de tores ont été usinés à partir de chaque bloc aux dimensions de la ligne coaxiale, les surfaces ont été rectifiées. Les spectres ont été obtenus à partir d'échantillons de 7,8 mm de longueur. Des points de vérification ont été effectués sur des échantillons de 6 mm et 4,2 mm.

Les figures 8, 9, 10 et 14 montrent les résultats obtenus. Tous ces spectres font apparaître des dispersions qui évoluent en fonction de la température de frittage pour une composition donnée.

Cependant on constate pour les séries de ferrites de nickel, des variations plus importantes et plus régulières d'une courbe à l'autre que dans les ferrites de nickel-zinc.

De plus les mesures de contrôle ont montré que les résultats obtenus sur les ferrites de Ni-Zn dépendaient beaucoup de l'endroit du bloc où le tore était prélevé. Ainsi les différences entre les spectres d'échantillons issus d'un même bloc peuvent être parfois aussi importantes que celles que l'on observe entre des échantillons frittés à des températures différentes.

Par contre, l'allure des spectres de ferrite de nickel restent relativement indépendante de l'échantillon mesuré. Comme on le voit sur les figures 8 et 14, même des ferrites de Ni de composition légèrement différente, mais ayant subi le même traitement thermique, présentent des spectres presque identiques.

C'est pourquoi nous avons décidé de prendre le ferrite de nickel comme objet principal de nos recherches. Pour vérifier et généraliser les conclusions déduites de l'étude systématique de cette composition, les ferrites de Ni-Zn et plusieurs autres ont été utilisés.

Remarquons que l'étude d'un ferrite simple convenait bien à notre désir d'éliminer le plus possible de paramètres inconnus. De plus, ce ferrite de Ni à point de Curie élevé est pratiquement insensible aux variations de la température ambiante. Sa faible constante diélectrique et sa forte résistivité facilitent les mesures.

Les résultats présentés montrent par ailleurs avec évidence que la gamme de mesure était bien trop étroite pour suivre entièrement l'évo-

lution des phénomènes en fonction de la température de frittage et aussi pour permettre des comparaisons utiles en fonction de la composition.

Nous avons donc complété nos spectres, d'une part de 1500 à 2000 MHz, comme nous l'avons signalé dans l'étude de l'appareillage, d'autre part dans la gamme des fréquences radio. Les mesures jusqu'à 130 MHz ont été effectuées à l'aide de ponts de mesures classiques (*).

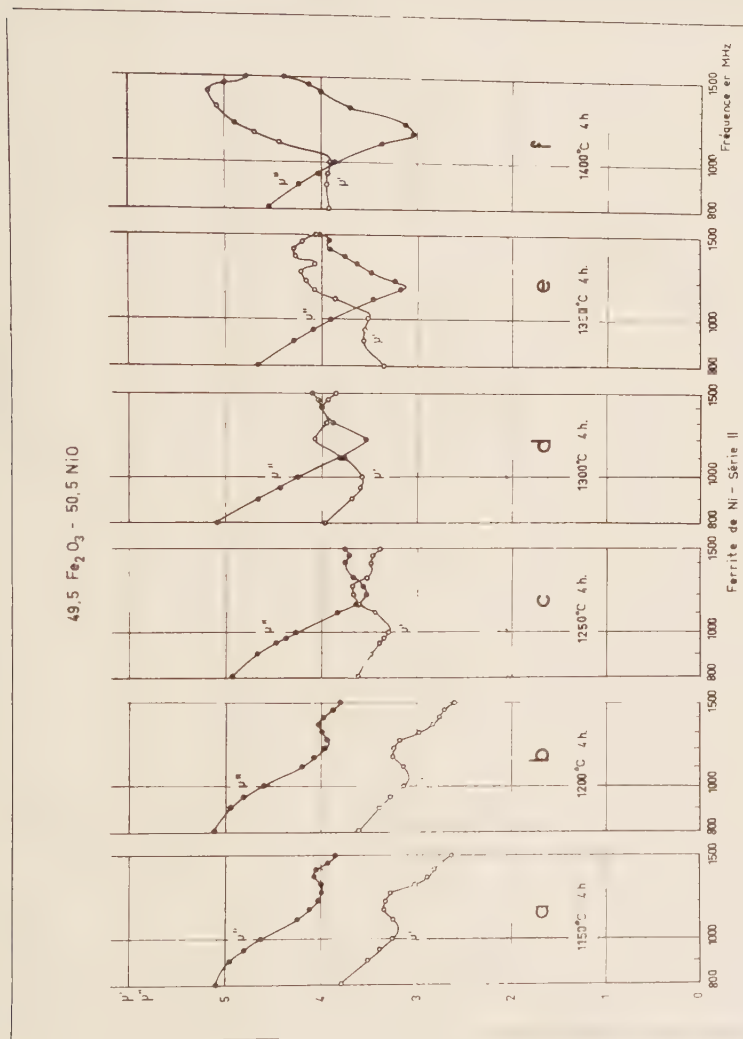


FIG. 8

(*) Nous remercions vivement M. Porte pour les mesures effectuées dans cette gamme.

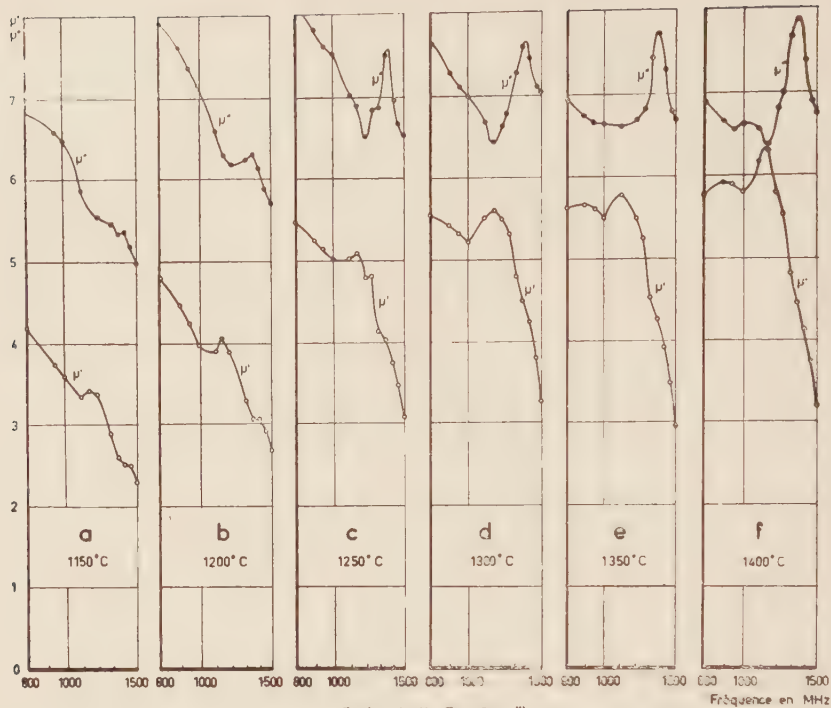


FIG. 9

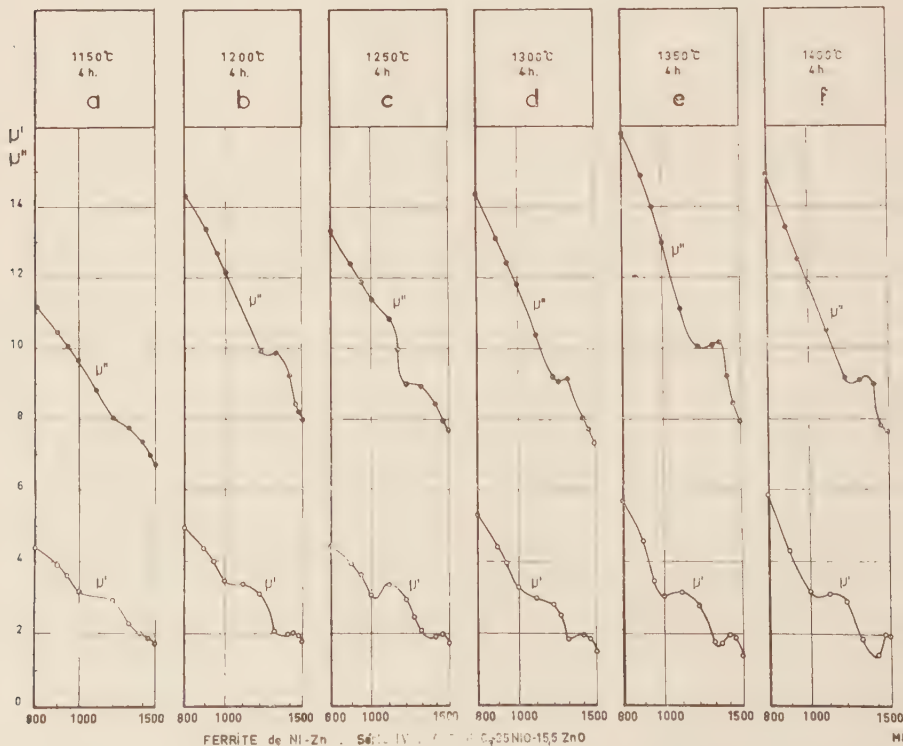


FIG. 10

A — Spectres magnétiques de ferrites de Nickel — Observations générales.

Les figures 11, 13 et 14 représentent les spectres magnétiques des échantillons de la série I (49,7 Fe_2O_3 — 50,3 NiO) de ferrite de nickel des basses fréquences jusqu'à 2000 MHz.

Pour éviter la superposition des courbes et faciliter l'analyse, nous présentons séparément certains résultats. La figure 11 montre l'allure générale des spectres. Elle donne les courbes de dispersion (a) et d'absorption (b) des trois échantillons les plus caractéristiques, correspondant aux deux températures de frittage extrêmes et à une température intermédiaire.

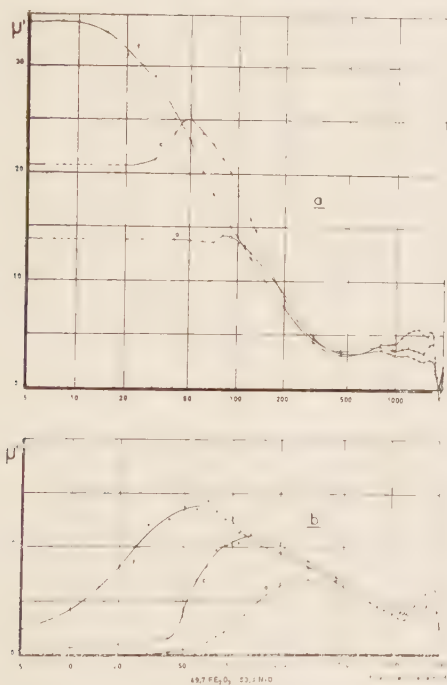


FIG. 11

On constate sur ces spectres l'existence de deux zones de dispersion magnétique, l'une intervenant aux fréquences radio, l'autre aux environs de 2000 MHz.

Par rapport aux spectres analogues récemment publiés (14, 15) nos résultats montrent une séparation plus nette des deux zones et une importance relative plus grande de la deuxième dispersion. Cette der-

nière présente une résonance marquée vers 1800 MHz, la courbe de μ'' passant par un maximum et ($\mu' - 1$) par des valeurs négatives.

Dans la gamme des fréquences radio, on constate que les spectres présentent, soit un caractère de relaxation, soit un caractère de résonance. Dans ce dernier cas, μ' passe par un maximum avant sa chute, et la pente de μ'' varie brusquement à la fréquence où μ' commence à augmenter.

On caractérisera le degré de cette résonance par le rapport

$$\alpha = \frac{\mu'_{\max} - 1}{\mu'_{\text{stat}} - 1} \quad (\text{fig. 12}).$$

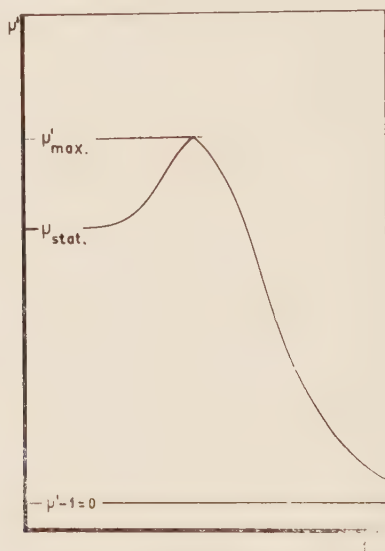


FIG. 12

B — Influence de l'homogénéité granulaire sur le caractère des spectres.

1) Evolution parallèle de certaines caractéristiques des spectres dans les deux zones de dispersion.

Les figures 13 et 14 fournissent les spectres détaillés de six échantillons de la série, respectivement dans la gamme des fréquences radio et dans la gamme 800 - 2000 MHz. Dans la première zone, la variation de α en fonction de la température de frittage n'est pas régulière : voisin de 1 pour la plus basse température, α augmente, passe par un maximum pour $t = 1250^\circ\text{C}$, puis tend à nouveau vers 1, pour les températures plus élevées.

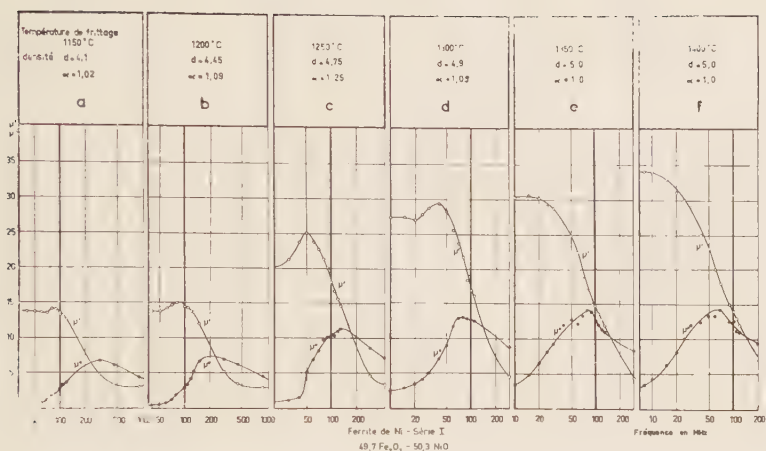


FIG. 13

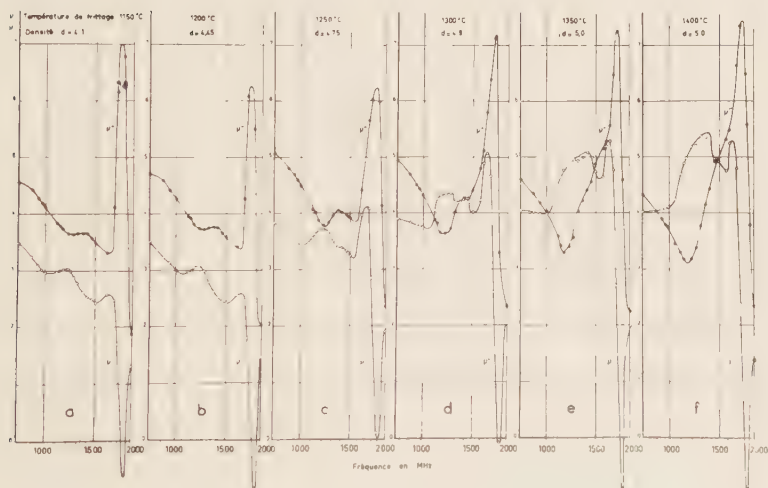


FIG. 14

Dans la deuxième zone, la résonance principale est accompagnée d'une résonance secondaire. Cette dernière, dont l'importance relative croît depuis la température la plus basse jusqu'à 1250°C, apparaît pour les températures supérieures comme une déformation de la résonance principale.

Sans qu'un parallélisme rigoureux puisse être établi entre les variations observées dans l'une et l'autre zone, on ne peut manquer d'être

frappé par une certaine similitude dans l'évolution des phénomènes. Ainsi le maximum de la résonance secondaire intervient pour l'échantillon qui fournit aussi la valeur maximale de α .

On est donc amené à rechercher un facteur qui puisse influencer sur les deux dispersions. Ce facteur est nécessairement lié à la variable initiale : la température de frittage, mais ne doit pas être une fonction monotone, puisque l'amplitude maximale des phénomènes apparaît pour un échantillon fritté à une température intermédiaire.

Cette remarque éliminant certains paramètres macroscopiquement accessibles comme la densité, on a entrepris un examen micrographique de la structure granulaire des échantillons, dont on sait qu'elle est étroitement liée au traitement thermique.

2) Examen micrographique de la structure granulaire.

On constate en fonction de la température de frittage une évolution régulière de deux facteurs : la grosseur moyenne des grains, qui croît

de 2 microns à 18 microns et la porosité (définie par $p = 1 - \frac{d}{d_x}$ où

d_x = densité théorique déterminée aux rayons X), qui diminue de 0,24 à 0,07.

Cependant un examen plus détaillé donne les résultats suivants :

— Les échantillons « a » (température de frittage = 1150°C) sont formés de très petits grains (environ 2 microns) qui paraissent presque isolés, étant donné l'importance relative des pores aux joints des grains, la distribution des grains étant à peu près uniforme ($p = 0,24$).

— Dans les échantillons « b » (température de frittage = 1200°C) la porosité ($p = 0,17$) est davantage localisée dans certains secteurs du matériau. La différence de grosseur des grains devient plus importante.

— Cette différence de grosseur des grains s'accroît beaucoup dans les échantillons « c » (température de frittage = 1250°C). Tout se passe comme si certains grains seulement avaient grossi, ce qui tend à créer une division du matériau en gros et petits grains. Ces deux catégories de grains, qui peuvent apparaître mélangés, ou au contraire, groupés en colonies, sont très inégalement répartis suivant la portion du matériau observé. La porosité est encore notable ($p = 0,11$).

— On retrouve dans les échantillons « d » (température de frittage 1300°C) les mêmes caractéristiques que pour les échantillons « c » avec cependant, une moins nette séparation des grains en deux catégories. L'écart entre les dimensions extrêmes des grains a aussi diminué. La porosité devient faible ($p = 0,087$).

— Les échantillons « e » et « f » (températures de frittage 1350°C et 1400°C) ne diffèrent entre eux que par la grosseur des grains. Chaque

échantillon apparaît comme une mosaïque aux éléments bien imbriqués, dont les grains sont relativement de même grosseur. La porosité a encore diminué ($p = 0,07$).

L'analyse ci-dessus montre que, malgré des différences évidentes (grosseur des grains et porosité), les échantillons frittés aux températures extrêmes présentent un caractère commun : l'uniformité de la répartition granulaire avec des grains de grosseur relativement constante. Cette homogénéité relative devient moins bonne pour des échantillons frittés aux températures intermédiaires, et l'on trouve le maximum d'inhomogénéité dans la structure granulaire des échantillons frittés à 1250°C .

Si l'on rapproche ce résultat des observations faites sur les spectres et concernant l'évolution du caractère de résonance ou de relaxation dans la première zone de dispersion, et l'importance de la résonance secondaire dans la deuxième zone, on voit qu'il existe une liaison entre l'homogénéité de la structure granulaire des ferrites et certaines caractéristiques du spectre magnétique.

3) *Vérification sur des compositions différentes.*

Pour vérifier que cette liaison, trouvée pour une série de ferrites de Ni, n'est pas accidentelle, on a effectué aussi l'analyse micrographique des autres séries en complétant les spectres des échantillons les plus caractéristiques.

— Les résultats obtenus pour la série II des ferrites de Ni sont semblables à ceux de la série I et confirment entièrement toutes les remarques faites à propos de cette dernière. La légère différence de composition ne semble pas avoir d'influence notable. On peut remarquer cependant une légère accentuation parallèle de l'inhomogénéité de structure des matériaux et de l'importance de la résonance secondaire dans la deuxième zone de dispersion pour les échantillons frittés à basse température (fig. 8).

— A traitement thermique identique, les échantillons des deux séries de ferrites de nickel-zinc ont une structure granulaire pratiquement identique à celle des ferrites de nickel. On retrouve toujours le même rapport entre l'homogénéité de l'échantillon et le caractère du spectre. α croît d'abord avec la température de frittage, devient très important pour les températures intermédiaires et arrive à une valeur minimale pour la température la plus élevée. Les figures 15, 16 et 17 montrent cette évolution pour trois échantillons de la série IV, qui est du point de vue de la composition la plus éloignée ($15,5 \text{ ZnO}$) de la série de ferrite de nickel que nous avons étudiée.

Nous avons encore vérifié l'existence de ce rapport entre structure granulaire et spectre magnétique sur d'autres échantillons de compositions diverses, comme par exemple : $49,5 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ — 15 NiO — $35,5 \text{ ZnO}$; $52,5 \text{ Fe}_2\text{O}_3$ — $28,3 \text{ MnO}$ — $19,2 \text{ ZnO}$.

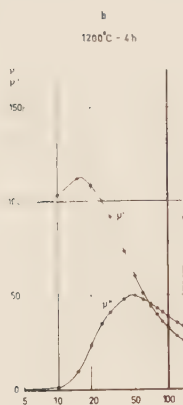


FIG. 15

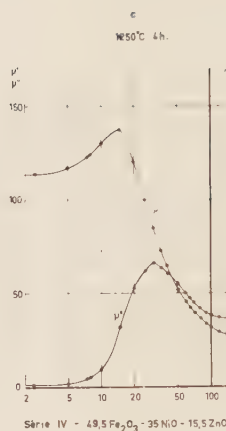


FIG. 16

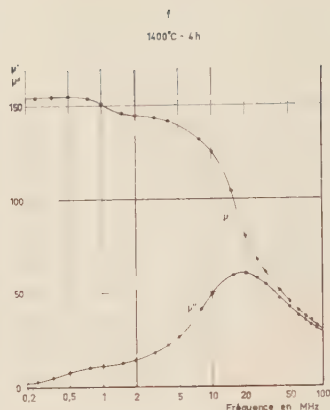


FIG. 17

Le parallélisme entre l'existence d'un certain type de structure granulaire et l'apparition de certaines caractéristiques des spectres correspondants semble ainsi établi avec suffisamment de généralité pour que l'on puisse envisager qu'il existe entre ces phénomènes un rapport de cause à effet.

Cette hypothèse qui, entre autres, attribue à la dispersion dans la gamme des fréquences radio un caractère de résonance ou de relaxation lié essentiellement au degré d'homogénéité du matériau, est particulièrement importante si l'on tient compte de l'intérêt théorique attaché à la nature de la dispersion dans cette zone.

Nous allons tenter de la confirmer en montrant d'abord par des expériences appropriées, que d'autres hypothèses envisagées pour expliquer les variations du caractère des spectres sont à tout le moins insuffisantes, en observant directement ensuite l'action sur les spectres d'une modification de l'homogénéité de la structure granulaire du matériau.

4) Modifications du caractère des spectres.

Parmi ceux qui attribuent la première dispersion à l'action des parois, certains auteurs (16) ont considéré que la résonance, qu'ils estiment normale à la suite des travaux de Döring, peut dégénérer en relaxation par suite d'une diminution du coefficient de rigidité de la paroi magnétique. Cette diminution interviendrait lorsqu'on trouve dans le matériau peu d'éléments susceptibles de provoquer l'accrochage des parois : pores aux joints des grains, trous, inclusions non magnétiques, anomalies quelconques dans les grains. Mais on devrait alors obtenir une résonance dans le cas de matériaux très poreux ou encore lorsqu'il y a beaucoup de trous ou d'inclusions dans les grains.

— Or on a déjà constaté sur la série I des ferrites de Ni, que l'importance relative de α diminuait beaucoup pour les échantillons frittés à basse température où la porosité est importante.

Une porosité plus grande a été obtenue sur des matériaux préparés par la même technologie, à partir du même broyage d'oxyde mais frittés à une température encore plus basse : 1000°C , ($p = 0,27$).

Aucune résonance n'apparaît dans le spectre de ce ferrite, ce qui confirme que la porosité ne peut à elle seule justifier l'apparition sur le spectre d'une dispersion ayant un tel caractère.

— On ne trouve pas non plus de résonance sur les spectres correspondant aux échantillons de nos séries frittés à température élevée, et où l'examen micrographique montre qu'il y a de nombreux trous dans les grains.

On voit aussi sur une microphotographie publiée par Rado (16) qu'il y a une quantité importante de trous dans les grains de son échantillon F, dont le spectre montre un caractère de relaxation.

Ce point a encore été confirmé par l'expérience suivante : on a introduit dans deux ferrites de Ni-Zn 0,2 % en poids de silicium de façon à obtenir de nombreuses inclusions non magnétiques dans les grains. Ces ferrites de composition $49,5 \text{ Fe}_2\text{O}_3 - 35,5 \text{ ZnO} - 15 \text{ NiO}$ ont été frittés pendant six heures respectivement à 1300°C et 1400°C pour obtenir des matériaux denses et éliminer le rôle du facteur porosité. Malgré l'importance visible des inclusions dans les grains (photo fig. 19) les spectres obtenus présentent cependant une relaxation (fig. 18, 19).

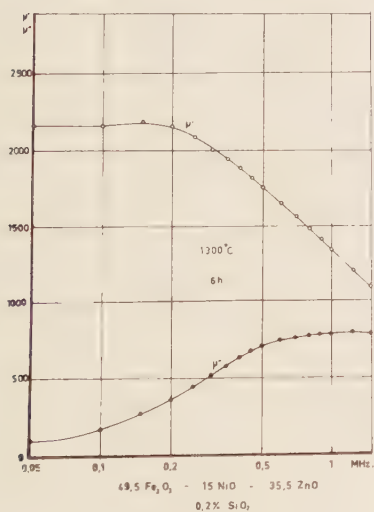


FIG. 18

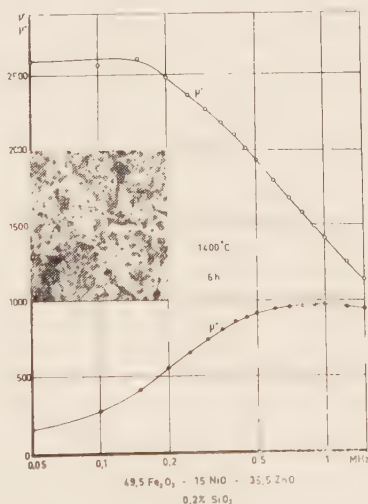


FIG. 19

— Ayant écarté ces tentatives d'explication, nous allons essayer, dans le cadre de notre hypothèse, d'agir sur la structure des matériaux

— Une première expérience a consisté à rechercher, parmi ceux dont on disposait, des échantillons de structure fortement inhomogène et dont le spectre présente un α important. On a choisi pour ces raisons deux échantillons de Ni-Zn-Co frittés à 1150°C pendant 4 heures. Pour vérifier si l'influence de la couche superficielle contenant éventuellement de l'oxyde FeO n'est pas responsable du caractère de résonance dans les spectres de ces échantillons, on a enlevé cette couche sur une épaisseur de 0,5 mm. Comme le montrent respectivement les spectres correspondant aux mesures avant et après usinage (fig. 20 et 21 courbes a et b), le caractère de résonance reste pratiquement inchangé. Les échantillons ont été refrittés à 1400°C pendant 30 heures, ce qui a provoqué une forte augmentation de la grosseur des grains, une diminution très sensible de la porosité, et une beaucoup plus grande homogénéité dans la structure granulaire. Les courbes c des figures 20 et 21 montrent les spectres de ces échantillons après ce nouveau traitement thermique.

50

FIG. 20

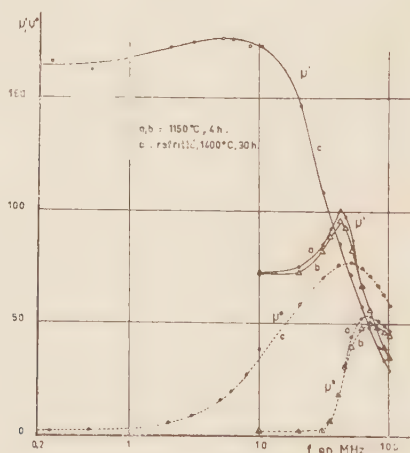
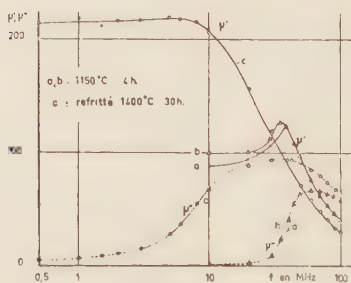


FIG. 21



On constate que α a fortement diminué pour l'un des échantillons (celui qui présentait initialement la plus grande inhomogénéité et le plus fort α); pour l'autre, le caractère de résonance a complètement disparu.

Pour intéressant que soit ce résultat, on ne peut ignorer qu'en dehors de l'homogénéité du matériau, d'autres paramètres : température et temps de frittage, mais surtout porosité et valeurs des perméabilités obtenues, ont aussi varié.

C'est pourquoi nous avons réalisé deux ferrites de Ni dans des conditions très voisines. Nous avons effectué les deux prélèvements à partir du même broyage d'oxydes. La partie isotherme du traitement thermique des deux ferrites était identique : 4 heures à 1250°C en oxygène pur. Cependant l'un des échantillons était placé dans une zone du four où il existe un léger gradient de température. Les porosités sont respectivement 0,11 et 0,08.

Sur la figure 22 on voit que la perméabilité obtenue est du même

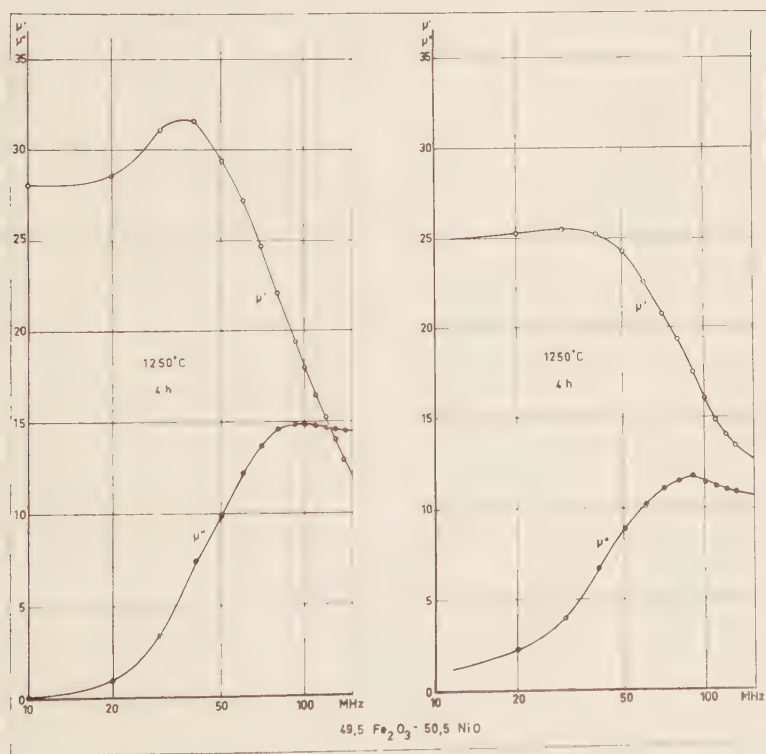


FIG. 22

ordre pour des échantillons taillés dans les deux matériaux, mais sur un spectre α est élevé, alors qu'il est pratiquement égal à 1 sur l'autre. L'examen microscopique nous a montré que le premier spectre correspond bien à l'échantillon qui présente une plus grande inhomogénéité de structure. Parmi les paramètres envisagés, et si l'on excepte l'homogénéité de structure, seule cette fois, la porosité varie quelque peu. Nous avons déjà étudié l'influence de la porosité et nous avons montré qu'elle seule ne peut expliquer les phénomènes. On peut voir de plus que la porosité du ferrite qui présente une relaxation ($p = 0,085$) est égale à celle d'un autre échantillon de nickel (échantillon d — série I de Ni) où cependant le caractère de résonance est assez accentué ($\alpha = 1,09$).

En éliminant ainsi le rôle des autres paramètres, nous voyons donc que notre hypothèse de l'influence de la structure granulaire sur le caractère des spectres magnétiques semble bien confirmée.

On remarquera que dans la plupart de nos essais, le caractère de résonance apparaît sur les spectres de ferrites dans lesquels on observe une inhomogénéité de la structure et un certain taux de porosité.

Dans les matériaux à faible porosité où l'on observe le même phénomène, l'examen micrographique montre alors une nette division du matériau en colonies de grains de grosseurs différentes.

5) Inhomogénéité de structure et inhomogénéité magnétique.

On dira qu'un matériau est d'autant plus inhomogène du point de vue magnétique, que les mesures des propriétés magnétiques effectuées sur les échantillons provenant du même bloc, donneront des résultats plus différents.

Rappelons que la mise au point de l'appareillage (admittancemètre et ligne coaxiale), et en particulier les vérifications de la précision des mesures par comparaison des résultats obtenus sur les échantillons du même matériau, mais de longueurs différentes, ont été rendues difficiles par suite de cette inhomogénéité.

Mise d'abord en évidence par les mesures effectuées à l'admittancemètre dans la gamme 800 - 1500 MHz, cette inhomogénéité magnétique se manifeste encore plus fortement dans la première zone de dispersion, comme l'ont montré les mesures effectuées dans cette gamme. Or il est remarquable de constater que l'on trouve toujours la plus grande inhomogénéité magnétique pour les matériaux dont les spectres montrent les valeurs les plus importantes de la résonance secondaire dans la deuxième zone de dispersion et de α dans la première, matériaux dont on a vu par ailleurs, que la structure granulaire était inhomogène. Le rapport entre la valeur de α et l'inhomogénéité magnétique du matériau est illustré par les figures 23, 24. La première de ces figures montre que les spectres fournis par deux échantillons provenant du même bloc de matériau sont différents quand α est important, la deuxième que ces

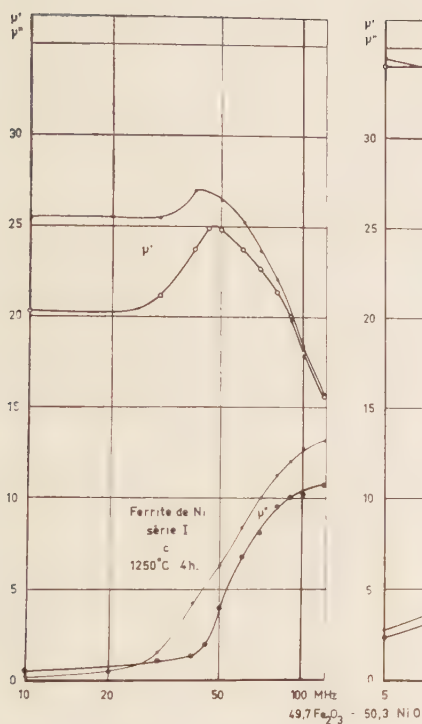


FIG. 23

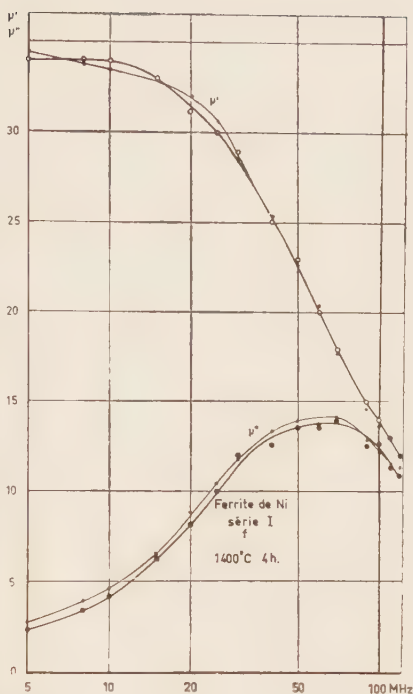


FIG. 24

spectres sont quasi identiques quand α est voisin de 1. Les deux matériaux proviennent de la série 1 de ferrite de Ni et ont été frittés respectivement à 1250°C et 1400°C.

On arrive à la même conclusion à partir des spectres présentés sur les figures 25 et 26. Ici les matériaux provenant du même broyage d'oxydes ont été frittés à la même température mais différent par leur structure granulaire. Il était important de voir si le fait d'obtenir des valeurs différentes à partir d'un même matériau pouvait être attribué à l'influence souvent envisagée des couches superficielles. Mais nous avons remarqué au cours des mesures effectuées que les matériaux frittés aux températures les plus élevées étaient de loin les plus homogènes du point de vue magnétique. Pourtant ces derniers devraient, à cause d'un traitement thermique à température plus élevée, présenter une différenciation superficielle plus marquée.

On a déjà vu aussi, que le caractère des spectres dans une de nos expériences (fig. 20 et 21, courbes a et b) n'a pas changé après l'enlèvement de la couche superficielle.

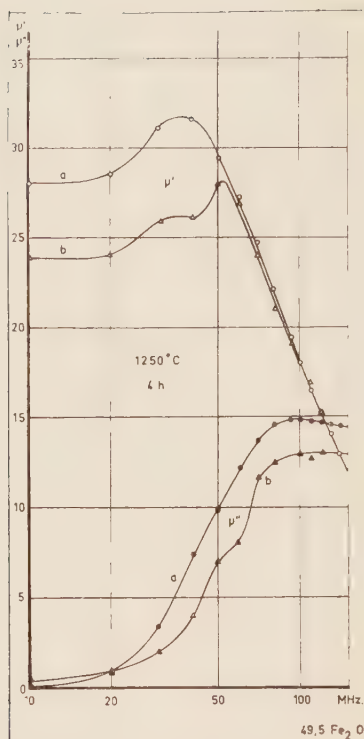


FIG. 25

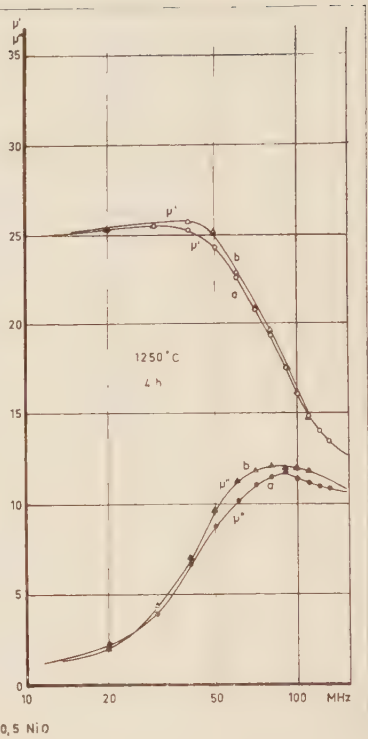


FIG. 26

De même, il y a peu de différence entre les deux spectres (fig. 21) des échantillons préparés spécialement pour vérifier l'influence de la couche superficielle. Ces deux échantillons ont été découpés dans le même disque de ferrite. Le premier (courbe a) a été taillé à l'une des extrémités. Il conserve donc le maximum de couche superficielle, qui devrait se manifester d'autant plus que l'épaisseur totale de l'échantillon est faible (2 mm). Le deuxième échantillon (courbe b) au contraire a été pris au centre du disque.

Le fait que certains matériaux ne soient pas homogènes du point de vue magnétique ne dépend donc pas de différences entre les couches superficielles et l'intérieur de l'échantillon.

On constate que ce manque d'homogénéité magnétique se manifeste généralement pour des matériaux dont l'examen micrographique a montré que la caractéristique essentielle était une hétérogénéité de la structure granulaire avec, en particulier, une division en grains de diamètres très différents.

Mais il nous faut établir encore un certain nombre de points avant d'envisager les mécanismes possibles reliant entre eux les divers éléments que nous venons de rassembler, concernant la structure des matériaux et leur propriétés magnétiques.

C — Influence des dimensions des grains sur la perméabilité initiale.

1) Mécanismes de dispersion dans les deux zones.

Les résultats obtenus jusqu'ici sont essentiellement d'ordre expérimental et ne supposent pas connus les mécanismes responsables de la perméabilité et de la dispersion. Nous allons maintenant examiner cette question avec la même méthode d'analyse que précédemment, c'est-à-dire en partant d'abord des observations faites pour la série de ferrites de nickel.

Dans un premier examen des spectres de cette série d'échantillons donnés fig. 11, 13 et 14, on s'était attaché davantage à étudier l'évolution de certaines caractéristiques de ces spectres. D'autres points vont maintenant être mis en évidence.

La séparation, déjà signalée, des deux zones de dispersion, permet facilement ici, une étude séparée des phénomènes dans deux gammes de fréquence dont la première s'étend des basses fréquences à la fin de la première dispersion et l'autre se situe au-delà et jusqu'à 2000 MHz.

Dans la première gamme, les spectres sont caractérisés par les grandes variations de la valeur de la perméabilité aux plus basses fréquences, valeur qui augmente assez régulièrement en fonction de la température de frittage (fig. 13).

Suivant la règle générale, ces variations entraînent bien un décalage des fréquences respectives d'absorption (maximum de μ'') de telle façon qu'à la plus faible valeur de la perméabilité corresponde la fréquence d'absorption la plus élevée. Les spectres montrent de plus que les différentes courbes de μ' d'une part et de μ'' d'autre part, tendent à se rejoindre après la première dispersion et restent voisines jusqu'au début de la deuxième dispersion.

Les mêmes observations peuvent être faites sur les spectres correspondant aux séries d'autres compositions, où chaque série contient des échantillons frittés à des températures différentes, comme par exemple ceux d'une série de ferrites Ni-Zn ($49,5 \text{ Fe}_2\text{O}_3 - 15 \text{ NiO} - 35,5 \text{ ZnO}$), présentés figure 27 ou encore sur les spectres publiés par certains auteurs et cités dans une étude de Fomenko (17).

Contrairement à ce qui se passe dans la première zone, les différents spectres de la série de ferrites de Ni montrent entre eux, dans la deuxième zone, une grande analogie : même allure des courbes et surtout même fréquence de résonance caractérisée par le maximum de μ'' et passage par zéro de la valeur $\mu' - 1$. A priori, l'examen des spectres laisse

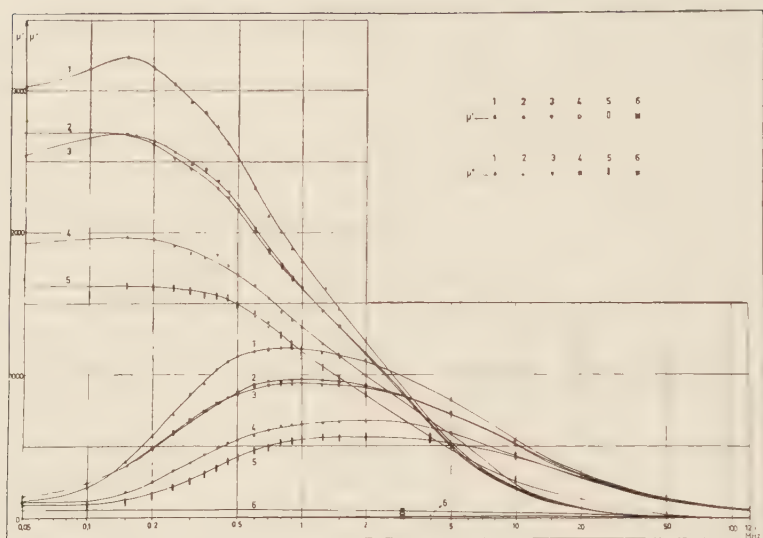


FIG. 27

penser que le mécanisme dominant est différent pour les deux zones de dispersion, puisque les fréquences de dispersion varient beaucoup dans la première zone alors qu'elles sont identiques dans la deuxième.

Si dès lors on admet que la deuxième dispersion, à cause de l'ordre de grandeur des fréquences où elle intervient et de son caractère de résonance bien marqué, résulte de l'action des spins, l'idée que la première dispersion est due à l'action des parois de Bloch sera pour le moins fortement suggérée.

On peut également ajouter à cela que le caractère de relaxation que nous avons observé dans la première dispersion, dans le cas d'un matériau homogène, semble peu compatible avec le caractère de résonance que devrait plus ou moins conserver une dispersion due à la résonance de spins.

2) Ferrite monodomaine. Contribution des rotations des spins dans la perméabilité initiale.

Pour confirmer le rôle des parois dans cette zone, nous avons repris une idée déjà exploitée par G.T. Rado (2). On sait en effet, que lorsqu'un cristallite donné a des dimensions suffisamment petites, il ne peut plus y avoir de paroi de Bloch. La comparaison entre le comportement magnétique d'un matériau formé de grains monodomaines (chaque grain représente un domaine de Weiss) et celui d'un matériau classique (à grains polydomaines), devrait donc donner des indications précieuses sur le rôle éventuel des parois magnétiques.

Rado a préparé une poudre fine en broyant mécaniquement un ferrite classique dont le spectre était connu et présentait une double dispersion. Après avoir mélangé cette poudre à de la cire, il a tracé le spectre du nouvel échantillon ainsi obtenu. Par rapport aux résultats fournis par le matériau initial, on constate une disparition de la dispersion située aux fréquences radio. Une résonance existe toujours, mais elle est décalée en fréquence de 50 % par rapport à la deuxième dispersion du matériau initial.

La disparition de la première dispersion a permis à Rado de conclure que ce sont bien les parois magnétiques qui agissent dans cette zone. Cependant on a pu lui reprocher d'avoir profondément modifié son matériau par la technologie utilisée. En particulier, l'introduction de tensions internes importantes lors du broyage, l'action des champs démagnétisants qui peuvent agir très différemment dans un matériau divisé en particules isolées et dans un matériau compact, si elles peuvent expliquer le déplacement de fréquence de la résonance attribuée aux spins, n'en rendent pas moins la comparaison incertaine.

Nous nous sommes donc efforcés de réaliser un matériau à grains monodomains dans des conditions qui ne permettent plus de telles objections. Une poudre très fine de ferrite est obtenue par meulage d'un ferrite classique (49,7 Fe_2O_3 - 50,3 NiO fritté 4 heures à 1300°C). Cette poudre en suspension dans l'eau est alors filtrée pour éliminer les plus grosses particules. Après étuvage, la poudre sèche est camphrée et matricée. Elle subit alors un nouveau traitement thermique qui consiste à chauffer le matériau jusqu'à 1200°C et à le refroidir immédiatement sans faire de palier. Ainsi les particules peuvent se souder et former un matériau compact, mais le temps du traitement thermique est suffisamment court pour que les grains ne puissent pas grossir d'une façon appréciable. Ce traitement doit en même temps faire disparaître les tensions introduites par l'action mécanique du meulage.

La mise au point de ce procédé a surtout porté sur le problème du meulage (choix de la meule, nature du liant, concentration et diamètre moyen des grains de diamant, pression du matériau sur la meule) et sur l'établissement d'un traitement thermique adéquat. L'échantillon obtenu a une densité $d = 3,6 \text{ g/cm}^3$. Son moment magnétique à saturation par unité de masse $\sigma = 48,5$ unités est identique à celui du matériau de départ. Il n'a pas été possible d'évaluer par examen microscopique le diamètre exact des grains, mais on peut affirmer qu'il est inférieur à 0,2 micron, valeur qui correspond au diamètre critique d'apparition des parois tel qu'on peut l'estimer à partir de travaux théoriques (18). Signalons que le diamètre critique étant inversement proportionnel à M_s^2 (où M_s = aimantation à saturation), nous avons dû préparer un matériau dont les cristallites soient plus petits que dans l'expérience de Rado.

La figure 28 permet de comparer les deux spectres fournis par l'échantillon classique et par l'échantillon obtenu à partir de la poudre.

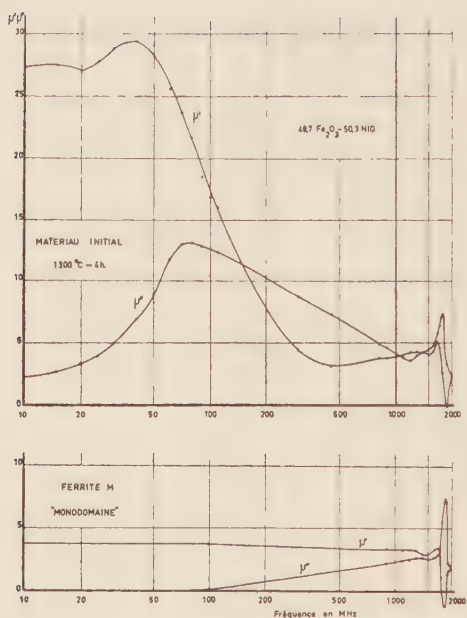


FIG. 28

On voit immédiatement que la résonance naturelle de spin existe toujours à la même fréquence (≈ 1800 MHz) et avec une amplitude comparable à celle de l'échantillon initial, ce qui montre la validité de la comparaison entre matériau monodomaine et matériau classique. On voit aussi que la première dispersion a disparu. Dans cette zone μ'' est devenu nul, μ' reste pratiquement constant jusqu'à la résonance de spin et a une amplitude très voisine de celle qu'on observe pour le matériau classique après la chute due à la première dispersion.

En s'appuyant sur cette remarque, et puisqu'on peut valablement comparer les résultats fournis par les deux matériaux, on peut supposer que la valeur de μ' fournie par le matériau monodomaine représente la contribution des rotations de spins dans la perméabilité totale observée sur le matériau classique.

On peut alors en déduire que l'action des parois est prédominante dans la gamme des fréquences-radio et qu'elle est responsable de la première dispersion.

3) Elargissement de l'échantillonnage. Ferrite de Nickel à forte perméabilité.

Rappelons que la série des ferrites de Ni, qui sert de base à cette étude, a été établie en ne faisant varier qu'un seul paramètre initial - la

température de frittage. Le but poursuivi était d'obtenir ainsi des matériaux dont on puisse facilement analyser le comportement magnétique à partir des différents spectres obtenus.

On a vu que ces matériaux ont tous la même valeur de moment à saturation σ par unité de masse, ce qui signifie qu'ils ont tous à l'échelle du grain, même moment à saturation M_s .

D'autre part, on constate sur les spectres que la résonance naturelle de spin intervient pour la même fréquence, ce qui implique l'existence dans ces matériaux d'un même champ effectif d'anisotropie. Sauf à invoquer une improbable compensation, il faut bien admettre alors que les différents facteurs qui contribuent à l'établissement de ce champ (anisotropie magnétocristalline et magnétoélastique, tensions internes, champs démagnétisants...) restent pratiquement identiques. Vu sous cet angle, et malgré des différences importantes dans la préparation, l'échantillon monodomaine dont on a parlé ci-dessus s'ajoute tout naturellement à la série de base des échantillons de ferrites de Ni, puisque pour lui aussi on a trouvé le même M_s et la même fréquence de résonance naturelle de spin.

Ayant ainsi enrichi notre échantillonnage par des matériaux à petits grains et à faible perméabilité initiale, nous avons jugé intéressant d'essayer d'obtenir un échantillon à plus gros grains et à plus forte perméabilité. Ceci quelle que soit la technologie de préparation, puisque nous n'attachons plus, pour notre étude, de valeur à ce facteur en lui même, sous réserve que ne soient modifiés, ni M_s , ni la fréquence de résonance de spin.

La figure 29 montre le spectre fourni par un échantillon obtenu

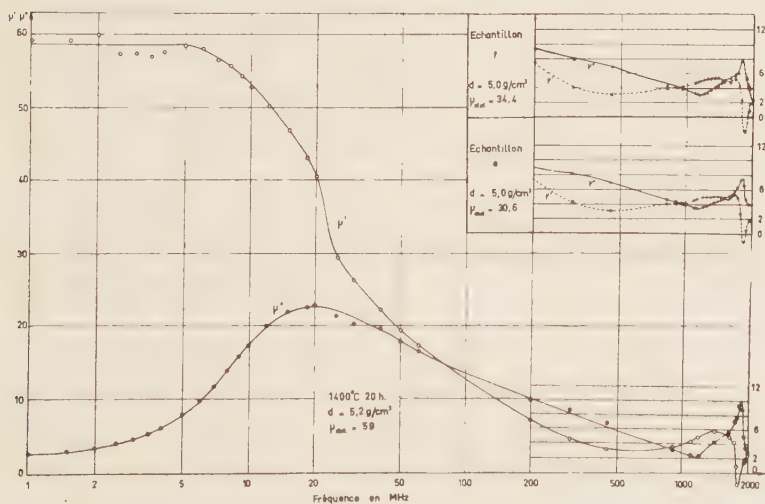


FIG. 29

par frittage à 1 400° C pendant 20 heures. La résonance naturelle de spin intervient toujours à 1 800 MHz et σ reste égal à 48,5 cgs. La densité de l'échantillon est de 5,2 g/cm³ (97 % de la densité théorique) la grosseur de grains environ 30 microns. La perméabilité initiale atteint une valeur de 59, valeur très élevée, jamais observée jusqu'ici pour un ferrite simple de nickel.

Sur la figure 29 on a reporté une partie des spectres de deux échantillons de la série I de nickel (1 350° C, 1 400° C - 4 heures de frittage), ce qui permet de constater la quasi identité des spectres de trois échantillons dans la zone de comparaison (au-dessus de 200 MHz) malgré les différences importantes des valeurs de la perméabilité dans la première zone.

On peut maintenant constater pour la série de huit échantillons dont on dispose (à σ et fréquences de résonance identiques) que la perméabilité aux basses fréquences, dans la zone où les pertes sont encore nulles, varie de 3,8 à 59.

Remarquons que la fréquence de la résonance naturelle restant fixe, on ne peut, comme cela a été fait [19], justifier ces variations par des variations de tensions internes dues aux conditions de frittage. Il faudrait en effet pour cela que ces tensions jouent un rôle important. Leurs variations devraient alors affecter le champ effectif d'anisotropie, et partant, la résonance naturelle de spin.

Parmi les paramètres connus, seules la densité, qui varie de 3,6 g/cm³ à 5,2 g/cm³, et la grosseur de grain qui passe d'une valeur inférieure à 0,2 micron à environ 30 microns, restent disponibles pour tenter d'expliquer l'existence de valeurs de perméabilité aussi différentes.

Mais on peut déjà voir que les trois échantillons à plus gros grains ont une densité voisine (5; 5; 5,2) bien que leur perméabilité initiale varie du simple au double (30, 34, 59). Cette remarque permet de penser que la densité n'est pas le facteur principal, ce que nous allons confirmer.

4) Préparation des matériaux à forte densité.

Afin de préciser l'action éventuelle de la densité sur la valeur de la perméabilité, on a cherché à obtenir des matériaux différents du point de vue de la grosseur des grains, mais dont les densités soient voisines et élevées. On a cherché aussi à obtenir des matériaux dont la structure granulaire soit aussi homogène que possible. On a vu en effet (chapitre III - B) que de tels matériaux sont homogènes du point de vue magnétique, et on conçoit aisément qu'ils facilitent une étude quantitative de la perméabilité en fonction de la grosseur des grains.

Etant donné le nombre de paramètres en jeu dans la technologie de préparation, il n'était pas question, dans le cadre de ce travail, d'en entreprendre une étude systématique. Nous nous sommes contentés jusqu'à présent d'agir sur certains facteurs.

Nous cherchions à préparer des particules d'oxydes plus fines que celles obtenues par le broyage classique, en pensant qu'il y aurait ainsi des pores plus petits et plus régulièrement répartis, et que la densité finale serait plus élevée, ce que l'expérience a confirmé. De plus, la réaction chimique doit être alors facilitée et s'effectuer plus rapidement à une température donnée. Ce point est important dans le cas où l'on cherche à obtenir un matériau à petits grains, et à la limite, à grains monodomaines, ce qui impose une durée de frittage relativement courte à une température peu élevée. Divers essais ont été effectués à partir de mélanges d'oxydes broyés pendant trois jours et pendant neuf jours, au lieu de la durée classique d'un jour.

D'une façon générale, nous avons utilisé des températures de frittage relativement basses, en augmentant au besoin la durée du frittage isotherme. Dans une étude sur la structure granulaire des ferrites, Paulus a en effet montré [20] qu'aux températures élevées, la vitesse de croissance des grains est telle que des pores et des inclusions subsistent à l'intérieur des grains et on sait que leur action sur le déplacement des parois est alors importante.

Ceci a été confirmé par nos résultats et nous n'avons pu réaliser, pour des température supérieures à $1\,250^{\circ}\text{C}$, des grains assez gros sans qu'il n'y ait de nombreux trous dans les grains.

Mais l'utilisation d'une plus grande durée de frittage à des températures plus basses se heurte à une autre difficulté : l'arrêt de la croissance des cristaux (voir par exemple, tableau IV, les échantillons 8 et 9 qui présentent une même grosseur des grains pour des durées de frittage de 5 à 30 heures à la même température de $1\,200^{\circ}\text{C}$). Se référant toujours à la même étude, on peut penser que ce blocage est dû à l'action d'inclusions au voisinage des joints, plus nombreuses que dans le cas d'un broyage classique soit que ces inclusions soient apportées par le broyeur lui même (chrome provenant de billes par exemple), soit que des impuretés existant dans les oxydes soient plus finement divisées.

Malgré ces difficultés, on peut voir (tableau IV) que nous avons réussi à préparer, en combinant les différents facteurs : durée du broyage, température et temps de frittage, un assez grand nombre d'échantillons (N° 3 à 15) de densité relativement élevée et dont le diamètre moyen des grains varie de 1,9 micron à 11 microns.

Ce tableau comprend tous les échantillons préparés à des températures de frittage inférieures à $1\,250^{\circ}\text{C}$. Les températures supérieures à $1\,250^{\circ}\text{C}$ ont conduit à des matériaux dont les grains avaient des trous et que nous avons rejetés pour cette raison.

On ne dispose donc pas encore de matériaux à gros grains sans trous, car on constate qu'il faudrait pour les obtenir, à relativement basse température, des durées de frittage prohibitives (échantillon N° 15).

5) Variation de la perméabilité en fonction du diamètre des grains.

On peut maintenant, à partir des nouveaux échantillons, et des échantillons « a », « b », « c » de notre série I de Ni, utilisables en ce sens que leurs grains n'ont pas de trous (température de frittage inférieure à 1 250° C), poursuivre l'étude de la variation de la perméabilité aux basses fréquences.

Pour envisager des comparaisons quantitatives, il est nécessaire de tenir compte du rôle évident de la porosité, qui est, toutes choses égales par ailleurs, de diminuer la quantité de matériau qui agit effectivement dans un échantillon de dimensions géométriques données.

Tableau IV

Echantillon	Durée du broyage jours	Traitement thermique isotherme		Densité g/cm ³	Diamètre moyen des grains D _m microns	(μ-1) ₀
		Température T°C	Durée heures			
M	Ferrite à grains monodomaines			3,6	0,2	4,2
1	9	1100	0	4,25	0,5	8,2
2	9	1000	0	3,65	0,5	8,4
3	9	1200	0	5,0	1,9	14,9
« b »	1	1200	4	4,45	2,5	15,8
« a »	1	1150	4	4,1	2	16,8
4	9	1200	1	5,05	2,7	21,9
5	9	1250	0	5,1	2,5	23,3
6	9	1200	0,3	5,1	3,4	23,7
7	9	1200	2	5,1	3	24,4
« c »	1	1250	4	4,75	4	25,0
8	9	1200	30	5,1	3,5	25,2
9	9	1200	5	5,15	3,7	27,6
10	9	1220	2	5,1	3,8	29,5
11	9	1200	4	5,05	4,5	31,5
12	9	1250	6	5,05	5	33,3
13	1	1200	48	5,05	7	42,6
14	1	1200	96	5,0	9,3	57,0
15	3	1200	144	5,05	11	62,5

C'est pourquoi nous utilisons la perméabilité corrigée ainsi définie :

$$\mu_c = (\mu - 1) \frac{d}{dx} + 1$$

On sait d'autre part que le diamètre moyen des grains d'un échantillon, au sens statistique du terme, est une valeur difficilement accessible. C'est pourquoi on a utilisé la méthode qui consiste à compter le nombre N_i de grains coupés dans une droite de longueur L_i . Si l'on a effectué n mesures portant sur les différentes zones du matériau, on pose :

$$D_m = \frac{\sum_i L_i}{\sum_i N_i} \quad i = 1, 2, \dots, n.$$

On obtient ainsi sans trop de difficultés un paramètre qui permet une bonne comparaison des échantillons du point de vue de la grosseur des grains. On verra plus loin, dans le cadre de l'hypothèse que nous serons amenés à formuler, l'intérêt de cette définition du diamètre moyen.

L'examen du tableau IV établi avec des valeurs de

$$(\mu - 1)_c = (\mu - 1) \frac{dx}{d}$$

et D_m tels que nous venons de les définir, permet d'éliminer définitivement la porosité comme facteur intervenant dans la valeur de la perméabilité.

On trouve en effet aussi bien des échantillons de densité identique (3 et 14, 4 et 15) qui présentent des perméabilités très différentes, que des échantillons (« a » et 3) dont les grosseurs de grain ainsi que les perméabilités sont voisines, bien que les densités soient nettement différentes.

Ces résultats montrent qu'on ne peut attribuer au broyage à la température et à la durée de frittage d'autres rôles, pour la perméabilité initiale des échantillons étudiés, que celui de déterminer en définitive une structure granulaire donnée.

On peut donc affirmer que pour une composition donnée, les variations de perméabilité ne dépendent pratiquement que du diamètre des grains.

La courbe de la figure 30 montre la variation de $(\mu - 1)_c$ en fonction du diamètre moyen D_m à partir des données du tableau IV.

À titre de comparaison, on a porté sur cette figure la valeur calculée de la perméabilité due à la rotation des spins et celle qu'on a obtenu expérimentalement pour l'échantillon M « monodomaine ».

Précisons en outre que les diamètres des grains des échantillons 1 et 2 n'ont pu être mesurés. Nous ne connaissons que la limite supérieure du diamètre des plus gros grains de ces échantillons ($\sim 0,5$ micron).

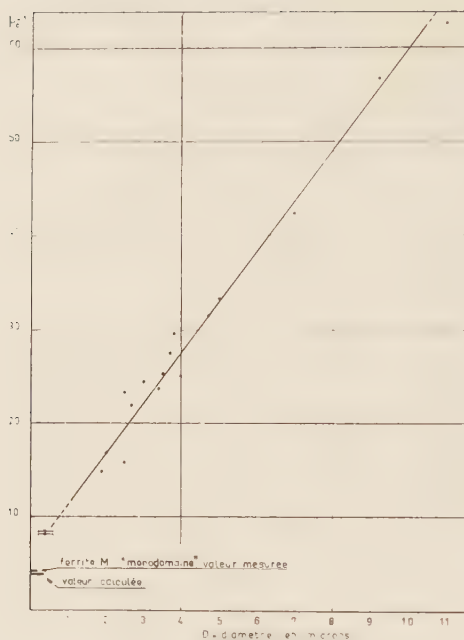


FIG. 30

On voit que dans les limites de notre étude la variation de $(\mu - 1)_0$ en fonction du diamètre des grains est pratiquement linéaire. La dispersion des points de mesure ne paraît pas anormale étant donné l'incertitude sur la valeur de D_m . Il est bien évident que la constatation expérimentale d'une augmentation de la perméabilité avec le diamètre des grains s'appuie sur l'ensemble de la courbe et ne peut être infirmée par les variations observées de la perméabilité pour quelques échantillons de D_m voisin.

6) Essais de vérification sur d'autres compositions.

Les premiers essais effectués sur des séries de ferrites mixtes Ni-Zn (49,5 Fe_2O_3 — 45 NiO — 5,5 ZnO;

49,5 Fe_2O_3 — 35 NiO — 15,5 ZnO;

49,5 Fe_2O_3 — 15 NiO — 35,5 ZnO) aussi bien que sur une série de Mn-Zn montrent aussi une augmentation de la valeur de la perméabilité initiale avec le diamètre des grains pour une composition donnée.

Signalons en particulier que nous avons obtenu pour la série (49,5 Fe_2O_3 — 15 NiO — 35,5 ZnO) des perméabilités variant de 50 avec $D_m \simeq 0,5$ micron à 5 000 avec $D_m \simeq 10$ microns.

Sous réserve de ne considérer que les mesures correspondant à des échantillons frittés à température relativement basse ($T \leq 1\,200^\circ \text{C}$). pour les raisons déjà précisées (ni trous, ni inclusions dans les grains), on constate aussi une augmentation de la perméabilité avec le diamètre des grains, sur les résultats expérimentaux publiés par Guillaud et Paulus [8 21] qui, les premiers avec Prache [28], ont tenté de relier la valeur de la perméabilité initiale à la structure granulaire dans le cas des matériaux à forte perméabilité.

Rappelons que la littérature montre divers exemples de séries d'échantillons d'une composition donnée, où la perméabilité augmente avec la température de frittage et donc, à durée de frittage égale, avec la grosseur des grains.

Ces diverses observations permettent de penser que la règle établie pour le ferrite simple de nickel peut s'étendre au moins qualitativement à des ferrites d'autres compositions. Cependant, l'étude approfondie des paramètres en jeu est plus laborieuse pour les ferrites mixtes à forte perméabilité que pour un ferrite simple. Les problèmes de technologie de préparation sont aussi plus délicats. C'est pourquoi, en attendant de compléter l'étude que nous poursuivons, nous nous en tiendrons pour le moment au fait que nous n'avons jamais rencontré de résultats contradictoires avec cette règle.

IV. DISCUSSION ET HYPOTHESES

On a vu que pour les matériaux classiques, nous attribuons à la rotation des spins une partie de la perméabilité, qui doit correspondre à la valeur trouvée pour le ferrite à grains monodomains.

D'après Snoek [22], on sait calculer la susceptibilité due à la rotation des spins, si l'on connaît M_s et H , H étant le champ directeur. Dans les mesures de perméabilité initiale sans champ continu appliqué, c'est le champ effectif d'anisotropie qui joue le rôle du champ directeur.

On obtient (en cgs) $\chi = \frac{2}{3} \frac{M_s}{H}$ Cette formule tient compte de

l'orientation au hasard de l'aimantation dans les différents grains ou domaines.

Divers essais [18] ont été tentés pour vérifier cette formule en utilisant la constante d'anisotropie magnétocristalline K_1 dont on sait

qu'elle correspond à un champ effectif de valeur $\frac{4}{3} \frac{K_1}{M_s}$ dans le cas

d'un système cubique où l'axe de facile aimantation est une diagonale d'espace. Avec les valeurs numériques correspondant au ferrite de Ni : $M_s = 260$ gauss/cm³, $K_1 = -6,2 \cdot 10^4$ erg/cm³ (valeur mesurée sur un monocristal), on trouve :

$$\mu - 1 = 4\pi\chi = \frac{2\pi M_s^2}{K_1} = 6,8$$

Cette méthode présente l'inconvénient de donner à priori un rôle prépondérant à l'anisotropie magnétocristalline, parmi les forces qui tendent à ramener l'aimantation à sa position initiale. Il semble plus logique, pour nos échantillons, où la fréquence de résonance de spin est bien déterminée (le maximum de μ'' correspond bien au passage

par zéro de $(\mu' - 1)$, d'utiliser la valeur du champ effectif que l'on peut déduire de cette fréquence de résonance. Cette valeur dépend en effet des conditions réelles existant dans le matériau.

On tire alors de la relation $\omega = \gamma H_{\text{eff}}$

$$H_{\text{eff}} = \frac{2\pi}{\gamma} f = \frac{1780}{3,07} = 579 \text{ Oe.}$$

Nous prenons $\frac{\gamma}{2\pi} = 3,07$ car pour un ferrite de Nickel $g = 2,19$ [23]

D'où $\mu - 1 = 3,8$.

La concordance de cette valeur avec la valeur $(\mu - 1)_c$ trouvée expérimentalement par l'échantillon « monodomaine » égale à 4,2 est assez remarquable.

Le fait que l'échantillon soit « monodomaine » ou quasi « monodomaine » est ainsi confirmé, car on pouvait se demander dans quelle mesure la notion de diamètre critique, établie théoriquement pour un grain isolé, est encore utilisable dans le cas d'un matériau polycristallin compact.

Ce point précisé, et puisqu'on a trouvé pour les différents échantillons de ferrite de Ni une même fréquence de résonance, et donc un même champ d'anisotropie, il est normal d'attribuer à la rotation des spins la même valeur de perméabilité pour tous les échantillons.

On trouve simplement la valeur de la susceptibilité qu'il faut attribuer aux autres mécanismes, c'est-à-dire aux déplacements de parois, en otant de la valeur globale mesurée sur l'échantillon la valeur attribuée aux rotations de spins.

Toute augmentation par rapport à cette valeur traduit donc l'action des parois dans le matériau. On voit en se reportant au tableau IV et à la figure 30 que les échantillons 1 et 2 sont déjà dans ce cas, et que des parois existent dans un ferrite de nickel dont les plus gros grains sont inférieurs à 0,5 micron et ce, pour des densités égales respectivement à 4,25 g/cm³ et 3,65 g/cm³.

Bien que nous ayons montré que, à grosseur de grains égale, la densité ne modifie pratiquement pas la valeur de la perméabilité corrigée d'un matériau, nous n'étendrons pas ce résultat au cas d'un matériau à grains de très petit diamètre, car rien ne nous permet d'affirmer que la porosité n'influe pas sur la valeur du diamètre critique.

L'existence et l'importance de la contribution des parois étant établies, on peut encore obtenir des renseignements sur les parois à partir des résultats acquis. Si l'on considère les formules donnant l'épaisseur δ et l'énergie par unité de surface γ des parois de Bloch [24], on constate que ces formules font intervenir, outre des paramètres qui restent constants dans nos échantillons pour un type de paroi donné

(180° ou 90°), la constante K d'anisotropie magnétocristalline. Or on a montré que K aussi reste constante, sous réserve d'admettre, ce qui est licite en première analyse, que la plus grande partie de la perméabilité est due à des parois du même type, ou encore, si les deux types existent en proportion notable, que cette proportion varie peu dans les différents échantillons. On pourra dire globalement qu'on trouve dans tous les cas un système de parois de mêmes caractéristiques intrinsèques δ et γ .

Nous devons montrer comment le déplacement de telles parois peut fournir une contribution à la perméabilité qui augmente régulièrement en fonction du diamètre des grains (voir fig. 30) ce dernier paramètre étant le seul, comme on s'en souvient, auquel nous ayons pu lier directement cette variation de la perméabilité. Nous ferons alors l'hypothèse suivante :

Lors de leur mouvement sous l'action d'un champ faible, les parois restent fixées aux joints des grains. On doit donc concevoir que dans chaque grain où existe une paroi, celle-ci se déforme par courbure, comme une membrane qui se gonflerait en restant fixée sur le pourtour du grain. Si on assimile ces parois à des systèmes vibrants, il est normal que ces systèmes possèdent des paramètres propres liés aux dimensions des grains, et qu'ils fournissent par leurs oscillations des valeurs de perméabilité et de fréquences de résonance ou de relaxation, elles aussi liées aux dimensions des grains.

Dans le cadre de cette hypothèse, et comme rien n'implique que les parois soient centrées par rapport aux grains, on voit immédiatement en quoi la méthode utilisée pour la mesure des dimensions des grains nous a paru convenable pour déterminer un « diamètre moyen ».

Comme on l'a vu, les différences de perméabilité que nous cherchions à expliquer, se manifestent surtout en perméabilité statique et aux basses fréquences et elles s'atténuent quand la fréquence croît. On peut donc envisager les phénomènes statiques, et nous allons chercher à déterminer la perméabilité initiale statique sur un modèle simple.

Considérons dans un grain sphérique de diamètre $2r$, une paroi diamétrale qui subit une déformation sphérique sous l'action d'un champ H (fig. 31). Soit γ l'énergie par unité de surface de la paroi.

Pour une flèche x , la surface de paroi est égale à $2\pi x R =$
 $\pi (r^2 + x^2)$ et le volume de la calotte sphérique est $\frac{\pi}{6} x (3r^2 + x^2)$.

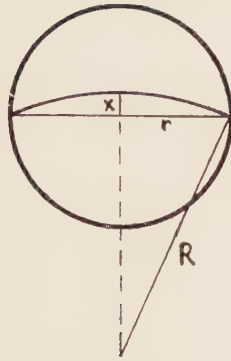


FIG. 31

On détermine l'état d'équilibre en cherchant le minimum de la variation d'énergie :

$$\Delta E = -2MH \frac{\pi}{6} x (3r^2 + x^2) + \gamma [\pi(r^2 + x^2) - \pi r^2]$$

$$\frac{\delta}{\delta x} \Delta E = -2MH \frac{\pi}{6} (3r^2 + 3x^2) + 2\pi x \gamma = 0$$

D'où en négligeant les termes en x^2 , $x = \frac{MH}{2\gamma} r^2$

$$\text{En posant } \chi = \frac{1}{V} \frac{\pi}{H} = \frac{2M_s}{H} \frac{dV}{V}$$

on obtient :

$$\chi = \frac{3}{16} \frac{M_s^2}{\gamma} 2r = aD \quad \text{où } a \text{ est une constante.}$$

Bien que ce calcul donne une variation linéaire de la susceptibilité en fonction du diamètre des grains, conforme à nos résultats expérimentaux, nous n'y attachons pas une valeur absolue. Le calcul est fait pour un grain isolé et ne tient pas compte des interactions. De plus, on sait, après les travaux de Kersten [25], Vicena [26], Néel, qu'une déformation sphérique est difficilement concevable étant donné la forte divergence de l'aimantation qu'elle entraînerait. Théoriquement, on doit plutôt envisager une déformation cylindrique telle que l'axe du cylindre soit parallèle à la différence des moments magnétiques dans deux domaines adjacents.

Cependant, même s'il nous faut admettre un schéma plus compliqué permettant une telle déformation, en supposant par exemple une courbure quasi cylindrique ou même un décrochage de la paroi dans les secteurs convenables pour diminuer la divergence de l'aimantation, nous tirerons du calcul l'indication que la perméabilité fournie par courbure d'une paroi fixée croît quand les dimensions de cette paroi augmentent.

Divers indices rendent plausible notre hypothèse que les joints des grains fixent les parois et que ces dernières y restent accrochées pendant leur mouvement dans les champs faibles.

Plusieurs auteurs ont déjà utilisé le fait que les joints se comportent comme des substances différentes du matériau des grains. Ainsi Koops [27] a construit sur cette base un modèle pour expliquer les variations de la permittivité. Dans son étude des structures granulaires, Prache [28] a supposé que les joints se comportent comme des entrefers non magnétiques. Il est d'autre part connu que les conditions au voisinage des joints de grains peuvent être bien différentes de ce qu'elles sont dans le grain comme le montre dans certains cas l'existence des pics de Néel, domaines de fermeture.

Signalons de plus qu'on voit nettement sur un film réalisé au Laboratoire par Paulus que le processus de déplacement des parois est accompagné d'une courbure de ces dernières, même dans les champs forts.

Il est facile aussi, dans le cadre de notre hypothèse sur le mécanisme d'aimantation dans les champs faibles, d'expliquer la diminution de la perméabilité dans les matériaux dont les grains comportent des trous ou des inclusions, car dans ce cas les trous bloquant les parois, tout se passe comme s'il y avait une réduction du diamètre des grains.

Les difficultés théoriques et pratiques de l'étude de la variation de la perméabilité due aux parois en fonction de la grosseur des grains ne nous permettent pas d'établir une loi précise. En particulier, nous n'éten-drons pas pour le moment la quasi-linéarité observée expérimentalement au-delà de la gamme des diamètres étudiés, gamme qui couvre les dimensions des grains généralement observées dans les ferrites classiques.

Nous pensons cependant que sous réserve d'améliorations technologiques on peut obtenir des perméabilités plus élevées que celles que nous avons observées.

On remarquera en effet que Galt [29] a obtenu sur un cristal de magnétite ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) où les dimensions de la paroi étaient de l'ordre de grandeur de quelques millimètres une perméabilité initiale d'environ 5 000, alors que la valeur donnée dans la littérature [17] pour le même matériau polycristallin est de l'ordre de 20.

Nous sommes donc amenés à la conception que, dans la gamme de fréquences où les parois agissent, un ferrite classique est composé

d'éléments de propriétés magnétiques différentes, et ceci, non pas accidentellement par suite de tensions internes variables par exemple, mais du seul fait de la présence de grains de grosseurs différentes.

Le parallélisme souvent observé entre l'inhomogénéité de structure et l'inhomogénéité magnétique à l'échelle macroscopique s'explique alors facilement si l'on admet une inégale répartition de plusieurs types de grains suivant les zones du matériau.

La réponse que nous avons obtenue pour un matériau dont le diamètre des grains varie relativement peu est rappelée figure 32, dans le cas d'un matériau à gros grains (courbe A) et dans le cas d'un matériau à petits grains (courbe B).

Ces deux courbes présentent le caractère de relaxation et leurs différences portent essentiellement sur la valeur de la perméabilité en basse fréquence et sur la valeur de la fréquence de relaxation.

Or nous avons démontré expérimentalement (chapitre III-B) qu'aucun des facteurs tels que : composition, température de frittage, porosité, grosseur moyenne des grains, inclusions non magnétiques dans ces derniers, n'est responsable de l'existence du caractère de résonance dans les spectres de certains échantillons étudiés. L'élément toujours décelé dans ces matériaux était la présence de grains de diamètres très différents.

Pour analyser les mécanismes qui provoquent le changement du caractère des spectres, nous sommes donc conduits, dans le cadre de notre hypothèse, à considérer en schématisant un échantillon à structure granulaire non homogène comme formé de deux matériaux dont les caractéristiques correspondraient aux courbes A et B.

Nous admettons que dans un tel ferrite cette différence des réponses est en partie atténuée par le couplage magnétique dû à la structure polycristalline compacte. Mais on peut supposer, que dans les échantillons étudiés où l'on a trouvé une forte inhomogénéité de structure granulaire accompagnée de porosité ou une nette division en colonies de grains de dimensions différentes, cette atténuation n'est pas complète. En particulier, un déphasage peut s'établir entre le mouvement responsable de la perméabilité dans l'un et l'autre matériau.

Notre schéma reste alors valable et nous formulerons l'hypothèse suivante :

« Dans la zone de fréquence où l'action des parois est prépondérante, l'existence d'un spectre à caractère de résonance doit être attribuée à l'interaction entre grains ou zones du matériau qui possèdent, lorsqu'ils sont considérés séparément dans un matériau homogène, des spectres de même type (à caractère de relaxation) mais d'amplitude et de fréquences de relaxation très différentes ».

On notera que l'interaction entre grains se manifeste clairement dans la région de la résonance de spin. On a déjà vu en effet que les spectres des échantillons inhomogènes à caractère de résonance accentué dans la première zone montrent aussi dans la deuxième zone de dispersion une résonance secondaire de spins bien séparée de la résonance principale, ce qui implique l'existence d'un champ effectif différent dans une partie du matériau. Pourtant on ne peut pas lier l'existence de cet autre champ effectif au seul diamètre des grains, car la fréquence de la résonance principale reste la même pour tous les échantillons de cette composition, indépendamment du diamètre des cristallites.

Ce phénomène provient donc bien de l'action d'une partie du matériau sur l'autre.

La complexité des phénomènes et l'incertitude sur la valeur des paramètres fondamentaux qui déterminent le mouvement des parois ne nous a pas permis de donner jusqu'ici une interprétation analytique du phénomène.

Cependant, notre hypothèse permet déjà d'éviter de tirer des conclusions hâtives sur les valeurs relatives des différents termes : inertie, amortissement, force de rappel, qui seraient nécessaires pour justifier l'apparition d'un caractère de résonance. Elle ouvre la voie à de nouvelles recherches tant sur les propriétés des parois que sur les modes d'interaction dans les matériaux.

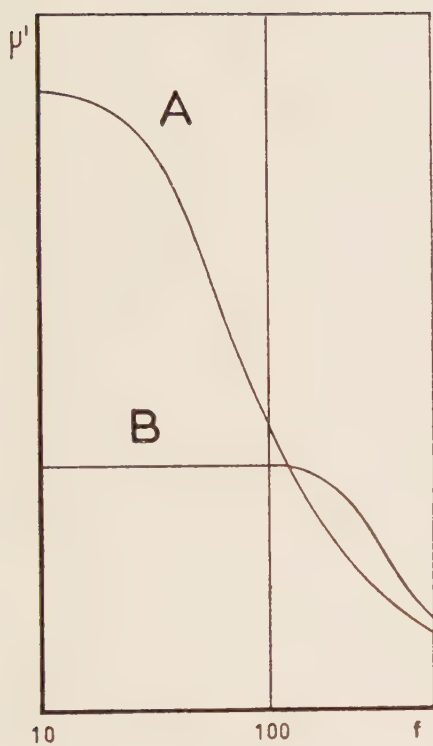


FIG. 32

CONCLUSION

L'étude de la perméabilité initiale de séries d'échantillons de ferrite simple de nickel, nous a permis de mettre en évidence le rôle important de la structure granulaire sur les spectres à double dispersion fournis par ces échantillons.

La deuxième dispersion, attribuée à la résonance de spins, intervient toujours à la même fréquence, ce qui montre que malgré des différences entre les échantillons telles que structure granulaire, densité, perméabilité, l'anisotropie dans le sens le plus large reste constante.

La réalisation d'un échantillon compact à grains monodomains a permis de confirmer l'hypothèse de Rado, que la première dispersion est due à l'action des parois.

De plus, on a pu, à partir des résultats obtenus sur cet échantillon monodomaine, déterminer la part due aux rotations de spins dans les valeurs de perméabilité observées sur divers échantillons. On a montré que la contribution des parois était prépondérante, même dans le cas d'un matériau classique à faible perméabilité.

Cela nous a permis de proposer une hypothèse sur le mécanisme du mouvement des parois en admettant qu'elles sont fixées aux joints de grains, et en attribuant ainsi aux parois des propriétés liées à leurs dimensions, hypothèse qui explique facilement l'influence du diamètre des cristallites sur la perméabilité initiale.

Cette influence, confirmée expérimentalement sur une grande série d'échantillons de ferrite de Ni, est une preuve supplémentaire et quantitative du rôle des parois, car il est difficile d'admettre qu'un mécanisme de rotation de spins, puisse permettre une variation linéaire de perméabilité de 4 à 60 en fonction de la grosseur des grains, dans des échantillons à même champ effectif d'anisotropie. Il en est de même pour expliquer la variation de la fréquence de relaxation.

On a montré de plus que l'homogénéité de la structure granulaire avait un rôle déterminant sur le caractère de résonance ou de relaxation

des spectres dans la zone des fréquences radio. Le caractère de résonance est d'autant plus accentué que l'homogénéité de structure est moins bonne. Un certain nombre de phénomènes tels que l'inhomogénéité magnétique, les résonances secondaires de spin ont été également rattachés aux défauts d'homogénéité de la structure granulaire. Une hypothèse sur l'interaction particulière entre grains de grosseurs différentes, due à la variation de leurs propriétés magnétiques, a été avancée.

Les vérifications effectuées sur un certain nombre de ferrites d'autres compositions permettent de supposer que le rôle de la structure granulaire reste qualitativement semblable dans le cas de matériaux à forte perméabilité.

En ce qui concerne la perméabilité initiale, on peut dire que la structure granulaire d'un matériau est un paramètre fondamental aux basses fréquences et aux fréquences radio, c'est-à-dire dans toute la gamme d'utilisation des ferrites.

La connaissance et la maîtrise de ce paramètre paraît désormais indispensable aussi bien pour l'analyse des mécanismes d'aimantation que pour la réalisation de matériaux de propriétés voulues.

BIBLIOGRAPHIE

1. L. LANDAU et E. LIFSHITZ. — Physique Z. Sowjetunion (1931), **8**, p. 135.
2. G.T. RADO, R.W. WRIGHT, W.H. EMERSON. — Phys. Rev. (1950), **80**, p. 273.
3. H.P. WIJN, M. GEVERS et Van der BURGT. — Rev. Mod. Phys. (1953), **25**, N° 1, p. 91-2.
4. D. PARK. — Phys. Rev. (1955), **97**, N° 1, p. 60-66.
5. W. DORING. — Z. Naturforsch. (1948), **3a**, p. 373-379.
6. D. POLDER et J. SMITT. — Rev. Mod. Phys. (1953), **25**, p. 89.
7. P.A. MILES, W.B. WESTPHAL, A. Von HIPPEL. — Rev. Mod. Phys. (1957), **29**, N° 3, p. 279-307.
8. C. GUILLAUD et M. PAULUS. — C.R. Acad. Sc. (23-5-58), **242**, N° 21, p. 2525-8.
9. A. GLOBUS. — J. Phys. Radium (1961), **22**, N° 6, p. 73 A.
10. E.A. FAULKNER. — Proc. I.E.E. (1957), **104**, B-5, p. 215.
11. E.I. KONDORSKI, V.J. SHAKHOV. — « Les ferrites », Minsk 1960, Ed. Acad. Sc. de B.R.S.S.
12. P.M. PRACHE. — Communication personnelle.
13. F.G. BROCKMAN, P.H. DOWLING, W.G. STENECK. — Phys. Rev. (1950), **77**, p. 85
14. V.J. SHAKHOV, E.I. KONDORSKI. — Sov. Phys. Solid State (1962), **4**, N° 1, p. 20-23.
15. MALINOFSKY W.W., R.W. BABBITT. — J. Appl. Phys. (1961), **32**, N° 3 Suppl., p.237S-238S.
16. G.T. RADO, V.J. FOLEN, W.H. EMERSON. — Proc. I.E.E. (1957), **104**, p. 198-205.
17. L.A. FOMENKO. — Usp. Fiz. Nauk. S.S.S.R. (1958), **64**, p. 669-731.
18. J. SMIT et H.P.J. WIJN. — « Ferrites » (1959) Philips' Technical Library.
19. M. KERSTEN. — Verlag Julius Springer Berlin; réimprimé par J.W. Edwards Ann. Arbor (1938), p. 42-72.
20. M. PAULUS. — J. Rech. C.N.R.S. N° 63, Juin 63, p. 141-185.
21. C. GUILLAUD, G. VILLERS, A. MARAIS et M. PAULUS. — Solid State Phys. (1960), **3**, p. 71-90.
22. J.L. SNOEK. — Physica (1948), **14**, N° 4, p. 207-217.
23. W.A. YAGER, J.K. GALT, F.R. MERRIT, E.A. WOOD. — Phys. Rev. (1950), **80**, p. 744-748.
24. C. GUILLAUD et R. VAUTIER. — Colloque National de Magnétisme C.N.R.S., Strasbourg, 1957, p. 25-74.
25. M. KERSTEN. — Z. Phys. (1956), **8**, N° 7, p. 313-22. Z. Phys. (1956), **8**, N° 8, p. 382-6. Z. Phys. (1956), **10**, N° 8, p. 495-502.
26. F. VICENA. — Czechosl. J. Phys. (1955), **5**, p. 480.
27. C.G. KOOPS. — Phys. Rev. (1951), **83**, p. 121-124.
28. P.M. PRACHE. — « Structures granulaires ferromagnétiques », Dunod, Paris 1957.
29. J.K. GALT. — Phys. Rev. (1952), **85**, p. 664-9.

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

“Etude optique des matériaux magnétiques”

Vu et approuvé :

Paris, le 2 juin 1963

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Marc ZAMANSKY.

Vu

et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie
de Paris,

Jean ROCHE.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Magnétisme et de Physique du Solide du Centre National de la Recherche Scientifique.

J'exprime ma profonde reconnaissance à M. Charles Guillaud pour la bienveillance avec laquelle il m'a accueilli dans son Laboratoire et pour l'intérêt qu'il a porté à mes recherches.

J'exprime également ma bien sincère reconnaissance à M. Roger Vautier, sous-directeur du Laboratoire, qui a guidé mes travaux et dont les conseils éclairés m'ont été si précieux.

Je remercie vivement MM. les Professeurs Grivet, Freymann et Friedel qui ont bien voulu accepter la charge de faire partie du Jury et dont les remarques m'ont été très utiles.

Mes remerciements s'adressent aussi aux différents services et à leurs responsables, en particulier : M. Marais pour les mesures effectuées aux ponts d'impédances et pour la fourniture de certains échantillons; M. Paulus pour la taille des échantillons et l'aide apportée pour la microphotographie des matériaux; M. Villers pour la préparation de matériaux qui ont souvent réclamé une technologie spéciale et pour les mesures d'aimantation.

Je remercie tous mes camarades de Laboratoire qui ne m'ont jamais mesuré leur aide amicale et tout spécialement : M. Spain pour des discussions fructueuses sur les déplacements de parois, M. Cagan pour son aide efficace et constante et M. Duplex pour son étroite collaboration.

Je ne voudrais pas oublier dans mes remerciements, le personnel des services généraux des Laboratoires de Bellevue dont la compétence et l'amabilité m'ont été d'un grand secours.

